

d⁰-Metallkomplex-katalysierte Aktivierung von Wasserstoffperoxid für die Oxidationskatalyse unter Phasentransferbedingungen

Dissertation

zur

Erlangung des
naturwissenschaftlichen
Doktorgrades

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dirk Kleinhenz

aus

Bad Kissingen

Marburg/Lahn 2000

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit vom November 1996 bis zum Mai 2000 unter Leitung von Prof. Dr. J. Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am 25.4.2000

Erstgutachter:	Herr Prof. Dr. J. Sundermeyer
Zweitgutachter:	Herr Prof. Dr. G. Frenking

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 2.5.2000

„Do it or not! There is no try.“

Yoda

Bea und meinen Eltern gewidmet

Danksagung

Herrn Professor J. Sundermeyer danke ich für die interessante Themenstellung, seine vielfältige Unterstützung und stete Diskussionsbereitschaft. Sein unerschöpflicher, wissenschaftlicher Ideenreichtum und die mir gewährte Freiheit bei der Bearbeitung und Entwicklung verschiedener Themengebiete haben diese Dissertation erst ermöglicht.

Ein besonderer Dank geht an die anderen „Oxos“, Günter und Carsten, für die vielfältigen Diskussionen und Hilfestellungen, nicht nur auf dem Gebiet der Chemie. Als Wasserchemiker hat man es nicht immer leicht in der Koordinationschemie.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises, Herrn Dr. Markus Schopf (danke für den Film!), Herrn Dr. Klaus Korn, Herrn Dr. Harald Wittmann, Herrn Dr. Karsten Korth, Frau Dr. Andrea Schorm, Frau Eike Kretzschmar, Frau Jennifer Kipke, Herrn Volker Raab, Herrn Martin Lemke, Frau S. Bender, Frau Inga Ganzer, Herrn Udo Garrelts, Herrn Sascha Khovorst und Frau Irene Barth sei für freundliche und kameradschaftliche Atmosphäre in der Arbeitsgruppe gedankt.

Ein spezieller Dank geht dabei an den „social-manager“ Jürgen, der viele außeruniversitäre Aktivitäten der Gruppe organisierte und damit erheblich den Mannschaftsgeist des Fachbereichspokalsiegers förderte.

Desweiteren schulde ich Herrn Dr. K. Steinbach für die Durchführung der GC-MS-Untersuchungen sowie Frau Dr. R. Gschwind und Herrn Dr. Karsten Korth für die Aufnahme höherfrequenter NMR-Spektren Dank.

Ebenso danke ich allen Serviceabteilungen, den feinmechanischen Werkstätten und allen anderen verdienten Mitarbeitern des Fachbereichs für ihre Dienstleistungen, die das Anfertigen dieser Arbeit erleichterten.

Ein besonderer Dank gebührt Frau J. Kipke für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen. („Es ist doch schön, mal was anderes als Chloride zu vermessen.“)

Der BASF-AG danke ich für zahlreiche Chemikalienspenden. Besonders den Kooperationspartnern Herrn Dr. N. Rieber, Herrn Dr. M. Schulz, Herrn Dr. H. Teles und Herrn Dr. A. Walch sei für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen im Rahmen der

Den AFP-Praktikanten Ralf Krüger und Charlotte Pick danke ich für ihre Mitarbeit.

Für das gewiß nicht leicht Korrekturlesen des Manuskripts bedanke ich mich bei Bea, Jenny und Carsten.

An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders bei Angus und Malcolm Young bedanken. Sie waren es, die mich in schweren Zeiten immer wieder aufmunterten, mir Unheil vom Leibe hielten und in Marburg die Sonne hinter den Wolken hervorzauberten. Dafür, Jungs, vielen Dank.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meiner Freundin Bea und meinen Eltern bedanken, die mich in jeglicher Hinsicht unterstützt haben und ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
II.	Zielsetzung	5
III.	Kenntnisstand	7
A.	Tenside	7
B.	Darstellung tensidartiger Liganden	8
1.	Trialkylelementoxide der fünften Hauptgruppe	8
2.	Dialkylarsansäuren.....	9
3.	Element-Sauerstoffbindung in Trialkylelementoxiden (N, P, As, Sb) ...	9
C.	Oxo- und Peroxokomplexe der 6. Nebengruppe	10
1.	Dioxodihalogeno-Komplexe der 6. Nebengruppe	10
1.1.	Dioxodifluoro-Komplexe	10
1.2.	Dioxodichloro-Komplexe.....	11
2.	Oxidiperoxo-Komplexe der 6. Nebengruppe.....	12
3.	Polyperoxometallate der 6. Nebengruppe	16
D.	Katalytische H₂O₂-Aktivierung durch d⁰-Peroxokomplexe d-elektronenarmen Metalle V, Cr, Mo, W, Re.....	18
1.	Katalytische Epoxidation von Olefinen	18
1.1.	Mechanistische Aspekte	18
1.2.	Art des Sauerstofftransfers: nucleophil oder elektrophil?	21
1.3.	Aktive Spezies	23

1.4.1.	Neutrale Mimoun-Komplexe als Katalysatoren (Mo, W)	25
1.4.2.	Methyltrioxorhenium (MTO) als Epoxidationskatalysator	27
1.4.3.	Polyoxometallate in der Epoxidationskatalyse.....	28
2.	Katalytische Oxidation sekundärer Alkohole	30
2.1.	Mechanistische Aspekte	30
2.2.	Mimoun-Komplexe als Katalysatoren (Cr, Mo, W).....	32
2.3.	Polyoxometallat-katalysierte Oxidation von Alkoholen.....	34
3.	Katalytische oxidative Olefinspaltung	35
3.1.	Mögliche Reaktionswege.....	35
3.2.	Mimoun-Komplexe in der katalytischen oxidativen, Olefinspaltung (Mo, W)	38
3.3.	Polyoxometallate als Katalysatoren in der Olefinspaltung.....	39
4.	Katalytische Haloperoxidation organischer Verbindungen	40
4.1.	Aktive Spezies der Vanadium-katalysierten Haloperoxidation.....	41
4.2.	Aktive Spezies bei der Molybdän- bzw. Wolfram-katalysierten Haloperoxidation	42
4.3.	Mögliche Reaktionsmechanismen der d ⁰ -Metallkomplex-katalysierten Bromperoxidation.....	43
4.4.	Vanadium-katalysierte Bromperoxidation.....	44
4.5.	Molybdän- und Wolfram-katalysierte Bromperoxidation.....	46
IV.	Diskussion der Ergebnisse	47
A.	Darstellung der Liganden	47
1.	Liganden des Typs OAsR ₃ ; L1, L2	47
2.	OAs ⁱ Pr ₃ (L3) und (HO)OAs ⁱ Pr ₂ (L4)	48
3.	Liganden des Typs [OSbR ₃] _n ; L5, L6.....	49
B.	Darstellung von Metallkomplexen	50

1.1.	Dioxodifluoro-Komplexe	50
1.2.	Dioxodichloro-Komplexe	51
2.	Dihalogenoperoxo-Komplexe des Typs $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)\text{X}_2\text{L}_2]$	53
2.1.	Perhydrolyse von Metallsäurehalogeniden des Typs $[\text{M}(\text{O})_2\text{X}_2\text{L}_2]$	53
2.2.	Dihalogenoperoxokomplexe des Typs $[\text{WO}(\eta^2\text{-O}_2)\text{X}_2\text{L}_2]$ (X = F, Cl)	57
2.3.	Perhydrolyse und Zersetzung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]_x$ bei Zugabe nur eines Äquivalents OAs^iPr_3	58
3.	Peroxokomplexe des Typs $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_2]^{n-}$ (M = V, Mo, W; n = 0,1)	61
4.	Chromperoxokomplexe des Typs $[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{X}]$ (X = F, Cl)	68
5.	Darstellung von $[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ K12	69
6.	Darstellung von $[\text{MnCl}_2((\text{HO})\text{OAs}^i\text{Pr}_3)_2]$ K13	70

C. Aktivierung von H_2O_2 als Oxidationsmittel im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ 74

1.	Metallkomplex-katalysierte Epoxidation mit H_2O_2	76
1.1.	Metallkomplex-katalysierte Epoxidation von 1-Octen mit H_2O_2	77
1.1.1.	Untersuchungen mit $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_x]$ als Katalysatorkomplex (M = Mo, W; x = 1, 2)	77
1.1.1.1.	Einfluß der Kettenlänge von Trialkylelementoxidliganden	77
1.1.1.2.	Trialkylelementoxide und Arsinsäuren als Liganden: Einfluß der Ligand Nukleophilie	78
1.1.1.3.	Variation des Metallzentrums	83
1.1.1.4.	Variation der Ligand-Äquivalente	85
1.1.2.	Untersuchungen mit $[\text{M}(\text{O})_2\text{X}_2\text{L}_x]$ als Katalysatorkomplex (M = Mo, W; X = F, Cl; x = 1, 2)	88
1.1.3.	Untersuchungen mit $[\text{CrO}_3\text{L}_x]$ und $\text{K}[\text{VO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_x]$ als Katalysatorkomplexe	91
1.1.4.	Untersuchungen mit $[\text{Re}_2\text{O}_7\text{L}_2]$ als Katalysator	93
1.1.5.	Metall-katalysierte H_2O_2 -Zersetzung und Extraktionsvermögen	96
1.1.6.	Variation des pH-Wertes	102
1.1.7.	Regenerationsfähigkeit des Katalysators $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$	108

1.2.1.	Variation des Liganden: Trialkylelementoxide	110
1.2.2.	Variation des Katalysators.....	111
1.2.3.	Optimierung der TON.....	115
1.2.4.	Stöchiometrische Epoxidation von Cycloocten mit Molybdän-Mimoun-Komplexen.....	116
1.3.	Stöchiometrische, elektrophile Oxidation durch [MoO(η^2 -O ₂) ₂ (dppm-Oxid)] K21	120
1.4.	Zusammenfassung	122
2.	Metallkomplex-katalysierte Oxidation von sekundären Alkoholen mit H₂O₂	129
2.1.	Variation der Katalysator-Komplexe.....	129
2.2.	Variation des Liganden.....	134
2.3.	Variation der Ligand-Äquivalente.....	135
2.4.	Zusammenfassung	136
3.	Metallkomplex-katalysierte oxidative Spaltung von Olefinen mittels H₂O₂	138
3.1.	Mimoun-Komplexe [MO(η^2 -O ₂) ₂ (H ₂ O)(OAs ⁿ Dodec ₃)] (M = Mo, W) als Katalysatoren für die Spaltung verschiedener Olefine	140
3.2.	Stöchiometrische oxidative Olefinspaltung mit [MoO(η^2 -O ₂) ₂ (4- ⁱ Non-pyridin-N-Oxid) ₂]	145
3.3.	Olefinspaltung unter Zusatz von Methanol	151
3.4.	Olefinspaltung ohne zusätzliche organische Lösungsmittel.....	153
3.5.	Zusammenfassung	155
4.	Metallkomplex-katalysierte Bromperoxidation mittels H₂O₂ und Bromidsalz	156
4.1.	Optimale Katalysebedingungen.....	157
4.1.1	Variation des pH-Wertes	157
4.1.2	Variation des Bromidsalzes: N ⁿ Bu ₄ Br vs KBr.....	159
4.1.3.	Variation der Katalysatorkonzentration.....	160
4.2.	Variation der Ligand-Äquivalente.....	161
4.3.	Variation des Katalysators.....	163
4.4.	Variation der H ₂ O ₂ -Äquivalente	167
4.5.	Variation des Halogenids	168

4.6.	Mehrfache Verwendung der Katalyselösung.....	169
4.7.	Zusammenfassung	171
V.	Zusammenfassung.....	175
VI.	Experimenteller Teil.....	191
A.	Allgemeine Arbeitstechnik.....	191
B.	Spektroskopische Methoden.....	191
C.	Analytische Methoden.....	193
D.	Ausgangsverbindungen.....	197
E.	Ligandsynthese	198
F.	Darstellung von Metallkomplexen des Typs $[M(O)_2X_2L_2]$, $[Re_2O_7L_2]$ und $[MnX_2L_2]$; $M = Mo, W$; $X = F, Cl$	203
G.	Darstellung von Metallkomplexen des Typs $[M(O)(\eta^2-O_2)X_2L_2]$; $M = Mo, W$; $X = F, Cl$	214
H.	Darstellung von Metallkomplexen des Typs $[M(O)(\eta^2-O)_2L_2]^{n-}$; $M = V, Cr, Mo, W$; $n = 0, 1$	217
I.	Metallkomplex-katalysierte Olefinepoxidation mittels H_2O_2	224
J.	Metallkomplex-katalysierte Oxidation von Cyclohexanol mittels H_2O_2	268
K.	Mimoun-Komplex-katalysierte Olefinspaltung mittels H_2O_2	280
L.	d^0 -Metallkomplex-katalysierte Bromperoxidation mittels H_2O_2 und Br^-	287
VII.	Literaturverzeichnis	304

Verzeichnis der Verbindungen

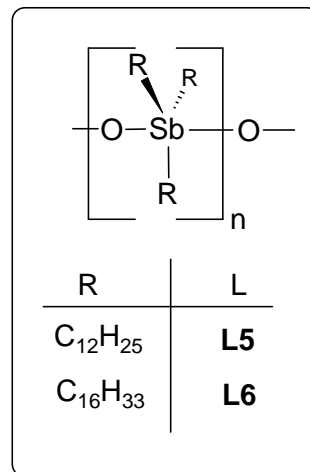
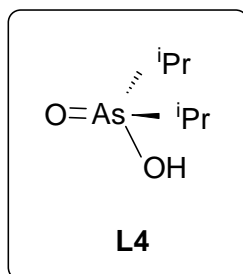
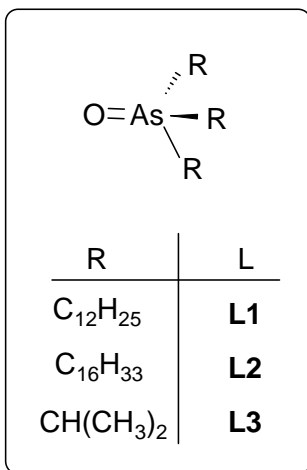
Liganden

OAs ⁿ Dodec ₃	L1
OAs ⁿ Hexadec ₃	L2
OAs ⁱ Pr ₃	L3
(HO)OAs ⁱ Pr ₂	L4
[OSb ⁿ Dodec ₃] _n	L5
[OSb ⁿ Hexadec ₃] _n	L6

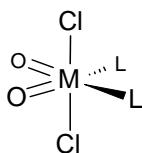
Metallkomplexe

[Mo(O) ₂ Cl ₂ (OAs ⁿ Dodec ₃) ₂]	K1
[W(O) ₂ Cl ₂ (OAs ⁿ Dodec ₃) ₂]	K2
[Mo(O) ₂ F ₂ (OAs ⁿ Dodec ₃) ₂]	K3
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (OP ⁿ Oct ₃) ₂]	K4
[W(O) ₂ Cl ₂ (OP ⁿ Oct ₃) ₂]	K5
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (OAsPh ₃) ₂]	K6
[W(O) ₂ Cl ₂ (OAsPh ₃) ₂]	K7
[Mo(O) ₂ F ₂ (OAsPh ₃) ₂]	K8
[W(O) ₂ F ₂ (OAsPh ₃) ₂]	K9
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (dppm-Oxid)]	K10
[Mo(O) ₂ F ₂ (dppm-Oxid)]	K11
[Re ₂ O ₇ (OAs ⁿ Dodec ₃) ₂]	K12
[MnCl ₂ ((HO)OAs ⁱ Pr ₂) ₂]	K13
[W(O)(η ² -O ₂)Cl ₂ (bipy)]	K14
[W(O)(η ² -O ₂)F ₂ (bipy)]	K15
[W(O)(η ² -O ₂)Cl ₂ (bipy ^ˆ)]	K16
[W(O)(η ² -O ₂)F ₂ (bipy ^ˆ)]	K17
[Mo(O)(η ² -O ₂) ₂ (1-Methyl-imidazol)(H ₂ O)]	K18
[Mo(O)(η ² -O ₂) ₂ (3-Methyl-5-Octyl-pyridin-N-oxid) ₂]	K19
[Mo(O)(η ² -O ₂) ₂ (4- ⁱ Nonyl-pyridin-N-oxid) ₂]	K20
[Mo(O)(η ² -O ₂) ₂ (dppm-Oxid)]	K21
[Mo(O)(η ² -O ₂) ₂ (bipy ^ˆ)]	K22
Q[V(O)(η ² -O ₂) ₂ (OAs ⁿ Dodec ₃) ₂] (Q = K ⁺ oder HOAs ⁿ Dodec ₃ ⁺)	K23
[N ⁿ Bu ₄] [Cr(O)(η ² -O ₂) ₂ F]	K24

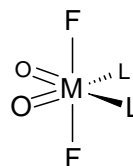
Strukturverzeichnis der dargestellten Liganden L1-L6



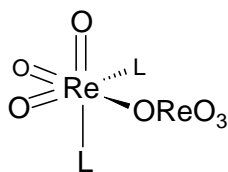
Strukturverzeichnis der dargestellten Metallkomplexe K1-K25



L	Mo	W
OAs ⁿ Dodec ₃	K1	K2
OP ⁿ Oct ₃	K4	K5
OAsPh ₃	K6	K7
DPPM-Oxid	K10	-

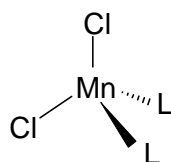


L	Mo	W
OAs ⁿ Dodec ₃	K3	-
OAsPh ₃	K8	K9
DPPM-Oxid	K11	-



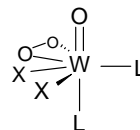
L = OAsⁿDodec₃

K12

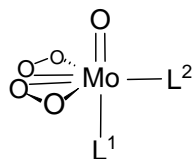


L = (HO)OAsⁱPr₂

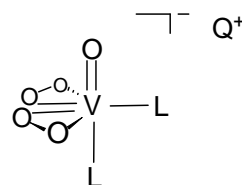
K13



L	X = F	Cl
1/2 bipy	K15	K14
1/2 bipy'	K17	K16



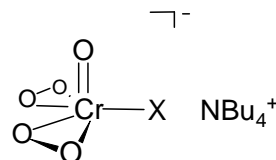
L	Mo
L ¹ = H ₂ O L ² = 1-imid	K18
L ¹ = L ² = O-py-3-Me-5- ⁿ Oct	K19
L ¹ = L ² = O-py-4- ⁱ Non	K20
L ¹ = L ² = 1/2 DPPM-Oxid	K21
L ¹ = L ² = 1/2 bipy'	K22



K23

L = OAsⁿDodec₃

Q⁺ = K⁺ od. HOAsⁿDodec₃⁺



X = F	Cl
K24	K25

Erläuterungen

Alphabetisches Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Begriffe :

Abkürzung	Bedeutung
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
Bipy, bipy	2,2'-Bipyridin
Bipy', bipy'	4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridin
ⁿ Bu	n-Butyl
^t Bu	tert-Butyl
ⁿ Dec	n-Decyl
Dioxan	1,4-Dioxacyclohexan
DME, dme	1,2-Dimethoxyethan
DMF, dmf	N,N-Dimethylformamid
DMSO, dmsO	Dimethylsulfoxid
ⁿ Dodec	n-Dodecyl
DPPM-Oxid, dppm-Oxid	Tetraphenylmethyldiphosphandioxid
Et	Ethyl
Ether	Et ₂ O (Diethylether)
ⁿ Hex	n-Hexyl
ⁿ Hexadec	n-Hexadecyl
HMPT, hmpt	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	highest occupied molecular orbital
imid	Imidazol
IST	interner Standard
L	neutraler 2-Elektronenligand (falls nicht näher spezifiziert)
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	Metall (Mo und/od. W, falls nicht näher spezifiziert)
Me	Methyl
MTO	Methyltrioxorhenium
ⁱ Non	iso-Nonyl

O-py	Pyridin-N-Oxid
Ph	Phenyl
iPr	iso-Propyl
ⁿ Pr	n-Propyl
Py, py	Pyridin
R	Alkyl- oder Aryl (falls nicht näher spezifiziert)
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA, tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin
TMS	Trimethylsilyl
TON	turn-over number = Stoffmenge (Produkt) / Stoffmenge (Katalysator)
TOF [h ⁻¹]	turn-over frequency = TON / Zeit
Umsatz [%]	Stoffmenge (umgesetztes Substrat) / Stoffmenge (eingesetztes Substrat)
X	monoanionischer 2-Elektronenligand (falls nicht näher spezifiziert)

Ein Teil der Ergebnisse dieser Dissertation wurde bereits veröffentlicht :

Publikationen :

G. Wahl, D. Kleinhenz, A. Schorm, J. Sundermeyer*, R. Stowasser, C. Rummey, G. Bringmann*, C. Fickert, W. Kiefer*, „Peroxomolybdenum Complexes as Epoxidation Catalysts in Biphasic Hydrogen Peroxide Activation: Raman Spectroscopic Studies and Density Functional Calculations“ *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3237-3251

D. Kleinhenz, C. Jost, G. Wahl, J. Sundermeyer*, „Catalytic Activation of Hydrogen Peroxide and Bistrimethylsilyl Peroxide for the Oxidation of Olefins and Aromatic Hydrocarbons“ in : *Stereoselective Reactions of Metal Activated Molecules* (Hrsg.: H. Werner, P. Schreier), Vieweg Verlag, Braunschweig, **1998**, 57-60.

J. Sundermeyer*, G. Wahl, D. Kleinhenz, C. Jost, „Peroxo Complexes of Molybdenum, Tungsten and Rhenium with Phase Transfer Active Ligands : Catalysts for the Oxidation of Olefins and Aromatics by Hydrogen Peroxide and Bistrimethylsilyl Peroxide“ in : *Peroxide Chemistry - Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer* (Hrsg. : W. Adam), VCH, Weinheim, **2000**, im Druck.

Poster :

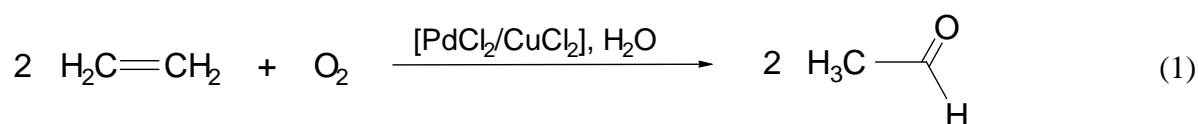
D. Kleinhenz, C. Jost, G. Wahl, J. Sundermeyer, „Sauerstofftransfer-Reaktionen mit d^0 -Metalloxiden und -peroxiden : Aktivierung von H_2O_2 und $Me_3SiOOSiMe_3$ für die Oxidation von Olefinen und Aromaten“, *Poster*, Doktorandensymposium der Sonderforschungsbereiche SFB 247 (Heidelberg), SFB 260 (Marburg), SFB 347 (Würzburg), Marburg, 10.-12. April 1997.

D. Kleinhenz, C. Jost, G. Wahl, J. Sundermeyer, „ d^0 -Oxo and -Peroxo Metal Complexes as Catalysts for Oxygen Transfer : Activation of H_2O_2 and $Me_3SiOOSiMe_3$ for the Oxidation of Olefins and Aromatic Hydrocarbons“, *Poster*, 4th Anglo/German Inorganic Chemistry Meeting, Marburg, 14.-17. September 1997.

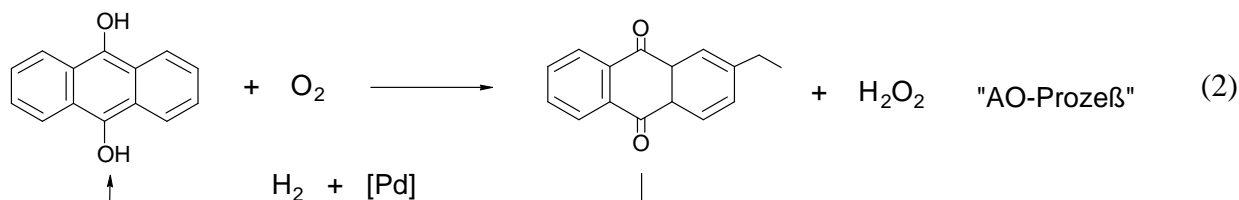
D. Kleinhenz, C. Jost, G. Wahl, J. Sundermeyer, „ d^0 -Oxo and -Peroxo Metal Complexes as Catalysts for Oxygen Transfer : Activation of H_2O_2 and $Me_3SiOOSiMe_3$ for the Oxidation of Olefins and Aromatic Hydrocarbons“, *Poster*, 3. Symposium des Sonderforschungsbereichs 347, Würzburg, 17. - 19. September 1997

I. Einleitung

Großtechnische Oxidations- und Sauerstofftransferreaktionen, bei denen organische Substrate zu wichtigen Schlüsselverbindungen oxidiert werden, spielen seit langem in der chemischen Industrie eine bedeutende Rolle [1-4]. Dabei besitzen katalytische Systeme aufgrund ökonomischer und ökologischer Aspekte einen hohen Stellenwert. Die erste großtechnisch angewandte Katalyse auf dem Gebiet der Oxidationschemie war das 1959 eingeführte "Wacker-Verfahren". Hierbei gelang es mittels $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ und Sauerstoff als Oxidans, Ethen in Acetaldehyd umzuwandeln[5a].



Neben Luftsauerstoff gewinnt in der Oxidationskatalyse auch Wasserstoffperoxid als Sauerstoffquelle immer mehr an Bedeutung, dessen preisgünstige Produktion durch die Optimierung des bereits etablierten "AO-(Anthrachinon) Prozesses" erreicht wurde[6a].

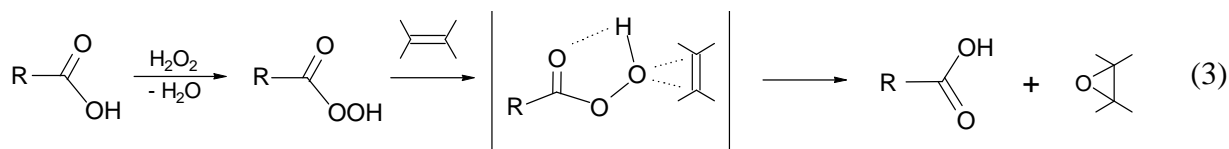


Ein Vorteil der direkten Aktivierung von H_2O_2 ist dessen hoher Gehalt an aktivem Sauerstoff ($= m_{\text{O}}/M_{\text{Oxm}}^1$), der bei 47 % liegt. Das Reduktionsprodukt Wasser ist ökologisch unbedenklich. Die Effizienz der Epoxidation mittels Wasserstoffperoxid wird durch die Entfernung des Wassers aus der Reaktionslösung erhöht[6a].

Für die Aktivierung von Wasserstoffperoxid gibt es mehrere Möglichkeiten:

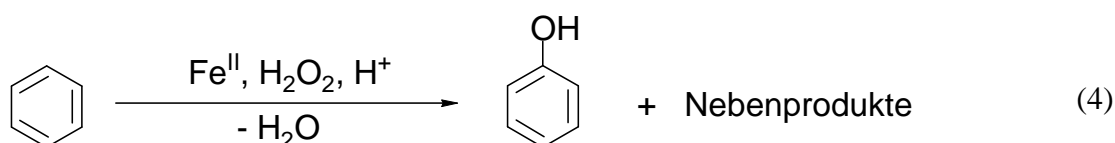
1. Durch die Zugabe von Carbonsäuren zu H_2O_2 in Gegenwart wasserentziehender Mittel entstehen Percarbonsäuren, deren Peroxosauerstoff sehr leicht übertragen werden kann (Gl. 3)[7, 8].

¹ $m_{\text{O}} = \text{Menge des pro Oxidationsmittelmolekül transferierten Sauerstoffs}$

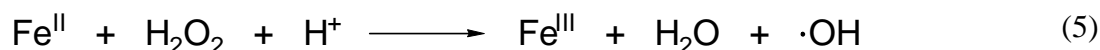


R = Alkyl, Aryl

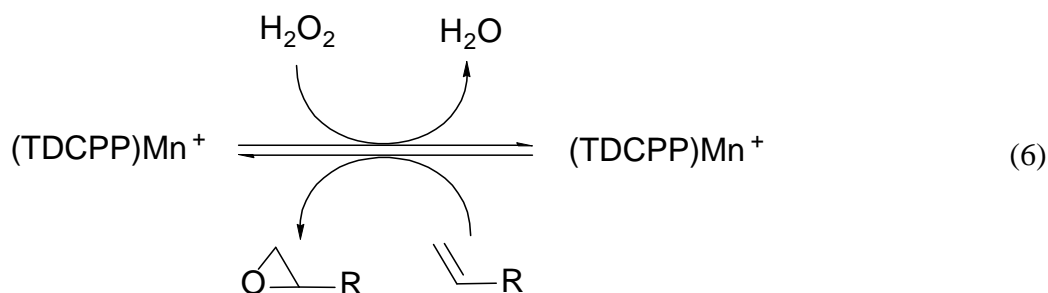
2. In Anwesenheit von Eisen(II)-Salzen wird H_2O_2 ebenfalls aktiviert. Das daraus resultierende „Fentonsche Reagens“ ist unter anderem in der Lage, Benzol zu Phenol zu oxidieren[5b].



Die Reaktion verläuft über einen Radikalketten-Mechanismus, wobei die aktive Spezies der Reaktion, das Hydroxylradikal, durch Reduktion des H_2O_2 mit Fe(II) gebildet wird.

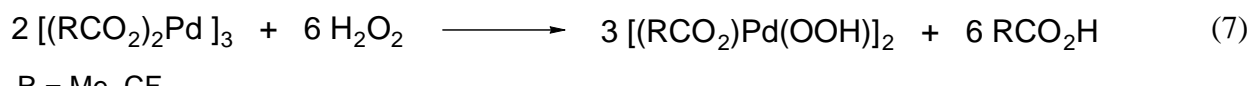


3. Unter Verwendung von H_2O_2 als Monosauerstoff-Quelle lassen sich hochreaktive Porphyrin-Oxo-Komplexe des Eisens und Mangans synthetisieren, die bereitwillig Sauerstoff transferieren[6b].



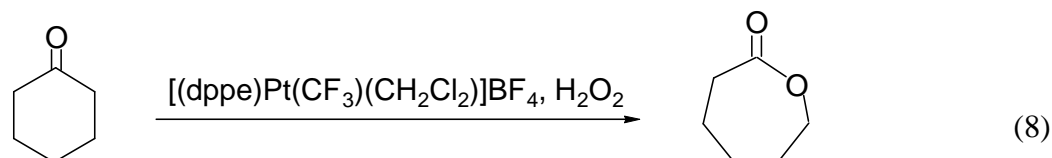
R = Alkyl; TDCPP = Tetrakis(2,6 dichlorophenyl)porphyrin

4. Späte Übergangsmetalle wie Platin, Palladium oder Kupfer können mit H_2O_2 Hydroperoxokomplexe bilden[6c,9,10].

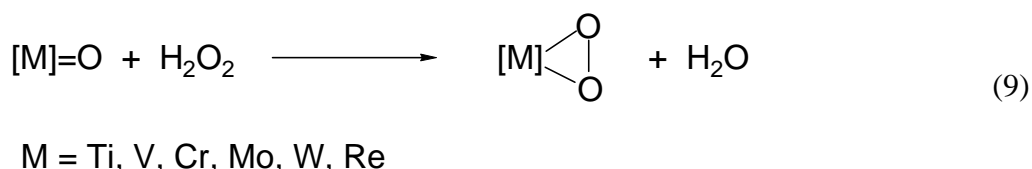


R = Me, CE

Diese Metall-Hydroperoxide sind in der Lage, Sauerstoff nukleophil zu übertragen. So können cyclische Ketone unter milden Bedingungen in einer katalytischen „Baeyer-Villiger“-Oxidation mit H_2O_2 in die entsprechenden Lactone überführt werden^[6d].



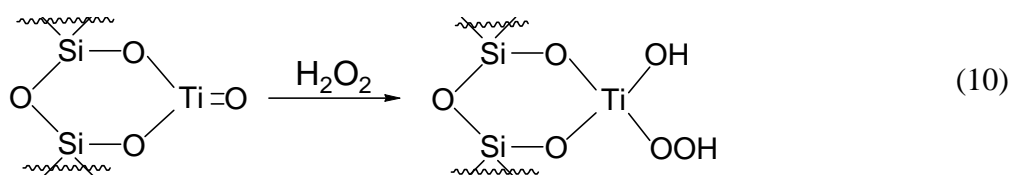
5. Die verbreitetste Anwendung von Wasserstoffperoxid in der Oxidationskatalyse jedoch besteht in dessen elektrophiler Aktivierung durch d^0 - Mono-, Diperoxo- und von Polyoxometallaten abgeleitete Peroxokomplexe der d-elektronenarmen Übergangsmetalle (Nebengruppe IV-VII)². Diese können leicht aus ihren Oxiden durch Umsetzung mit H_2O_2 synthetisiert werden^[6c,11-14].



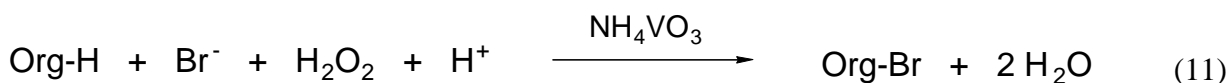
Diese Komplexe vermögen in stöchiometrischen Oxidationen eines der beiden Peroxosauerstoffatome zu übertragen^[15,16]. Ob in der Katalyse die Oxygenierung auch aus einer $(\eta^2\text{-O}_2)$ -Funktion heraus stattfindet, wird durch zahlreiche mechanistische Untersuchungen in Frage gestellt, wobei der entscheidende Beweis für die Struktur der aktiven Spezies bis heute nicht erbracht werden konnte. Viele Hinweise in der Literatur deuten darauf hin, daß es sich um eine protonierte η^2 -Peroxo- oder aber eine offenkettige η^1 -OOH-Funktion handelt^[17-22].

Titanperoxide, als isolierte Komplexe weniger aktiv als reines H_2O_2 ^[24], spielen, eingebettet in eine Zeolith-Matrix, eine bedeutende Rolle in der heterogenen katalytischen Oxidation von organischen Substraten. TS1, ein mit Titan dotierter Zeolith, wird z.B. in der Epoxidation von Olefinen und in der Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen mit großem Erfolg verwendet^[6e,25-29]. Der Sauerstofftransfer findet auch in diesem Fall sehr wahrscheinlich aus einer Hydroperoxo-Funktion statt (Gl.10)^[6e].

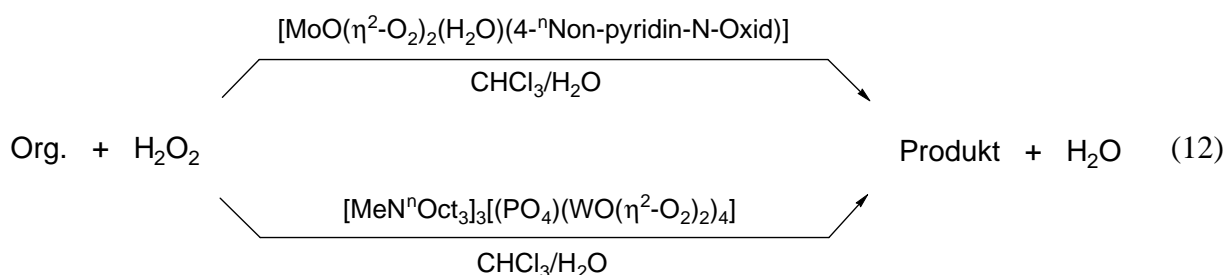
² Eine genauere Beschreibung der für diese Arbeit wichtigen d^0 Oxidationskatalysatoren



Zahlreiche aus Meeresorganismen (z.B. Algen) isolierte Haloperoxidasen verfügen über eine aktive $[d^0\text{-V=O}]$ -Einheit, die dazu befähigt ist, mittels H_2O_2 und Halogenid organische Substrate unter milden Bedingungen zu halogenieren^[30-34]. Auch als einfaches Vanadat eingesetzt, zeigt Vanadium(V)^[35-38] diesbezüglich eine bemerkenswerte Aktivität. Dies gilt ebenso für die Oxide des Molybdäns und Wolframs^[39-41].

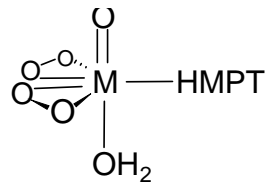


Peroxoverbindungen des Molybdäns, Wolframs und Rheniums finden als ausgezeichnete Sauerstofftransferkatalysatoren vielfach Anwendung bei der Oxidation von Olefinen^[42-44,111-113] und Alkoholen^[132,136,139]. Oft wird bei diesen Reaktionen im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ gearbeitet, um mögliche Nebenreaktionen des gewünschten Produkts mit H_2O (Lösungsmittel und Reduktionsprodukt von H_2O_2) zu verhindern (Gl.12). Untersucht wurde sowohl die Aktivität von neutralen und anionischen Diperoxokomplexen der Metalle Mo, W und Re^[42-45] als auch die von Heteropolyoxo(peroxo)metallaten der Metalle Mo und W^[46-50]. Im Falle von Neutralkomplexen wird die Phasentransferkatalyse im Zweiphasensystem durch tensidartige Liganden ermöglicht^[43,44,49,50]. Der Phasentransfer der anionischen Peroxokomplexe erfolgt durch lipophile Kationen^[130,136,139].



Bereits 1969 gelang H. Mimoun die Synthese von d^0 -Diperoxokomplexen des Molybdäns und Wolframs. Er erkannte schon damals das große Potential dieser Substanzklasse als stöchiometrisches Oxidans. Viele Versuche, Mimoun-Komplexe so zu modifizieren, daß sie als hocheffiziente Katalysatoren für die katalytische Aktivierung von wäßriger H_2O_2 verwendet werden können, blieben jedoch ohne entscheidenden Erfolg^[42].

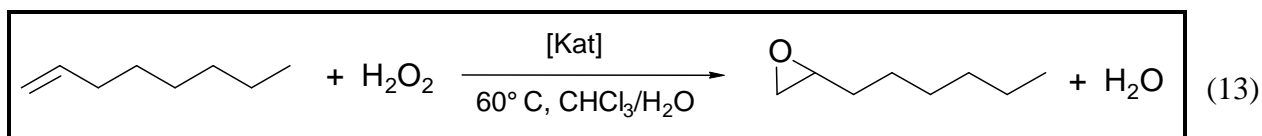
„Mimoun-Komplex“^[11,51]:



M = Mo, W

II. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, neutrale Peroxokomplexe der Metalle Molybdän und Wolfram als Oxidationskatalysatoren durch tensidartige Liganden für die H_2O_2 -Aktivierung im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ zu etablieren. Folgende Modellreaktion dient als Ausgangspunkt zur Optimierung des katalytischen Systems.



Für diesen Zweck erscheint die Variation folgender Reaktionsparameter wichtig:

- **Katalysatorkomplexe:** Der Einsatz von d^0 -Metallkomplexen d-elektronenarmer Übergangsmetalle ist geplant, wobei der Schwerpunkt bei den Oxodiperoxo- und Dioxodihalogenido-Komplexen des Molybdäns und Wolframs ([b] und [c]) liegen soll.

<p>$\text{L} = \sigma\text{-Donorligand}$</p> <p>[a]</p>	<p>$\text{M} = \text{Mo, W}$</p> <p>$\text{L} = \sigma\text{-Donorligand}$</p> <p>[b]</p>	<p>$\text{M} = \text{Mo, W}$</p> <p>$\text{X} = \text{F, Cl}$</p> <p>$\text{L} = \sigma\text{-Donorligand}$</p> <p>[c]</p>	<p>$\text{L} = \sigma\text{-Donorligand}$</p> <p>[d]</p>
---	---	---	---

- Als **Liganden** werden vor allem langkettige Trialkylelementoxide der fünften Hauptgruppe und Alkylpyridine getestet. Wichtige Gesichtspunkte werden die Lipophilie und das Donorvermögen des Liganden sein, die entscheidend die Phasentransferkatalyse im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ beeinflussen. Weiter muß der Ligand unter den stark oxidativen Reaktionsbedingungen stabil sein, um sowohl eine hohe Standzeit des Katalysators zu gewährleisten als auch die Belastung der wäßrigen Phase mit Abbauprodukten des Liganden zu vermeiden.

- Die **Konzentrationen** der verschiedenen Reaktionsteilnehmer **Olefin**, **H₂O₂**, **Metallkomplex** und **Ligand** sollen variiert werden, um so ein Maximum an Katalysatoraktivität und -selektivität zu erreichen. Da die eingesetzten Aquadiperoxo-Komplexe saure sind und einem nachfolgenden Protolysegleichgewicht unterliegen (Gl.14)[42,52,53], wird auch die Auswirkung der Protonenkonzentration (**pH-Wert**) auf die Katalyse ein Bestandteil dieser Arbeit sein.

$\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \rightleftharpoons [\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^- + \text{H}^+$ <p>M = Mo, W</p>	<table><tr><th>[M]</th><th>pK_s^[53]</th></tr><tr><td>Mo</td><td>1.85</td></tr><tr><td>W</td><td>0.12</td></tr></table>	[M]	pK _s ^[53]	Mo	1.85	W	0.12	(14)
[M]	pK _s ^[53]							
Mo	1.85							
W	0.12							

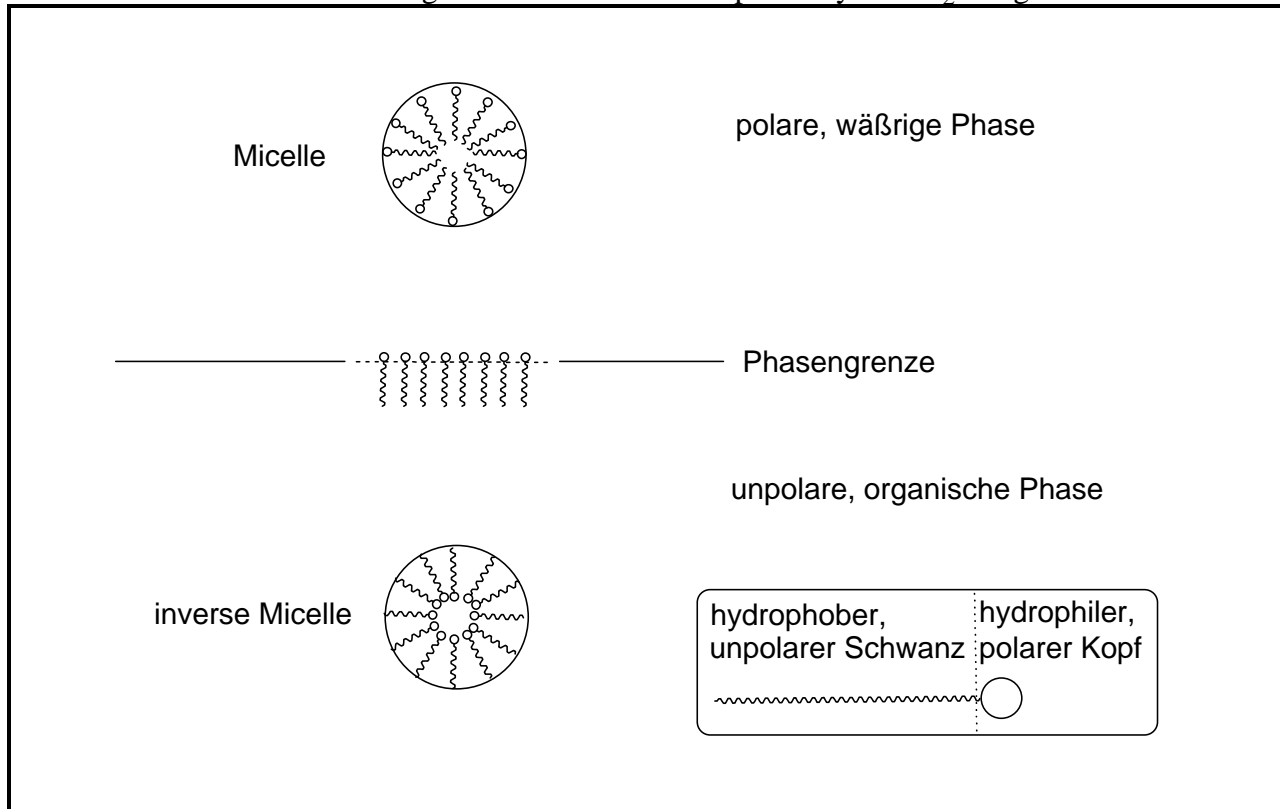
Nach der Optimierung des Katalysesystems für die Epoxidation soll die H₂O₂-Aktivierung durch neutrale d⁰-Diperoxokomplexe des Molybdäns und des Wolframs auch auf andere Gebiete der Oxidationschemie übertragen werden. Als Ziele wurden die katalytische Oxidation von Alkoholen zu Carbonylverbindungen, die Spaltung von Olefinen zu den entsprechenden Carbonsäuren und die Haloperoxidation organischer Substrate ins Auge gefaßt.

III. Kenntnisstand

A. Tenside

Amphiphile Moleküle, die aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil bestehen und sich deswegen an der Grenzfläche von Zweiphasensystemen (z.B. $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$) anreichern und ausrichten können, nennt man Tenside. Dabei taucht der meist aus langen Alkylketten gebildete hydrophobe Schwanz (Alkylkette $> \text{C}_8$) in die unpolare Phase des Zweiphasensystems, während der hydrophile Kopf des Tensids in die polare Phase reicht. Im polaren Lösungsmittel bilden Tenside sogenannte Micellen aus^[54,217]. In diesen weisen die unpolaren Reste der Tenside nach innen, während die polaren Köpfe nach außen gerichtet sind. Im unpolaren Lösungsmittel können sich die Verhältnisse umkehren, wobei die Bildung inverser Micellen diskutiert wird. Bei diesen Aggregaten wird die gegenseitige Abstoßung der polaren Gruppen im Inneren der Micelle durch die Anwesenheit von Gegenionen oder Spuren an Wasser (Wasserstoffbrückenbindungen) überwunden^[218]. Die hydrophoben Alkylketten der Tensidmoleküle treten mit den Lösungsmittelmolekülen in Wechselwirkung.

Schema 1: Micellenbildung von Tensiden im Zweiphasensystem $\text{H}_2\text{O}/\text{org. Phase}$



Man teilt die Tenside in vier verschiedene Klassen ein^[54,211] :

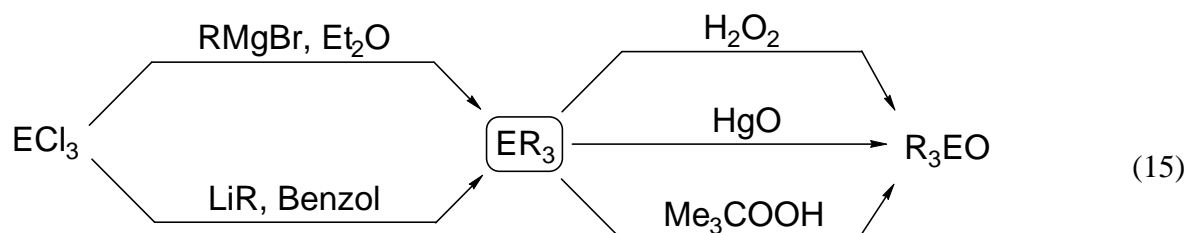
- anionische Tenside: z.B. Alkylsulfonate, Alkylsulfate: $\text{H}_{25}\text{C}_{12}\text{-OSO}_3\text{Na}$
- kationische Tenside: z.B. Alkylammoniumverbindungen: $\text{MeN}^n\text{Oct}_3\text{Cl}$
- Amphotenside: z.B. Betaine: $\text{H}_{25}\text{C}_{12}\text{-}^+\text{NMe}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-SO}_3^-$
- nicht-ionische Tenside: z.B. Trialkylelementoxide (N, P): $(\text{H}_{25}\text{C}_{12})\text{Me}_2\text{N-O}$
(Shampoo-Zusatz)
 $^n\text{Oct}_3\text{PO}$
(Selectophor in der Extraktionskatalyse)

Während kationische Tenside als Tetraalkylammoniumsalze (z.B. $\text{MeN}^n\text{Oct}_3\text{Cl}$)^[48] oder N-alkylierte Pyridiniumsalze^[50] (z.B. $\text{py-N-}^n\text{CetylCl}$) in Verbindung mit anionischen Peroxokomplexen bzw. Polyoxometallaten zur H_2O_2 -Aktivierung im Zweiphasensystem breite Anwendung finden^[6f], fristen neutrale Katalysesysteme mit neutralen Tensiden ein Schattendasein. Die Verwendung von Trialkylelementoxiden der fünften Hauptgruppe und Alkylpyridinen als tensidartige Liganden für neutrale und anionische Oxidationskatalysatoren ist bis heute weitgehend unerforscht.

B. Darstellung tensidartiger Liganden

1. Trialkylelementoxide der fünften Hauptgruppe

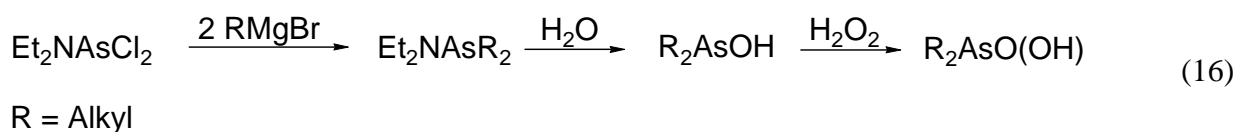
Für die Synthese von Trialkylelementoxiden ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) geht man üblicherweise vom entsprechenden Elementtrichlorid aus, das durch Umsetzung mit einem Grignardreagens oder einer Lithiumorganylverbindung die entsprechenden Elementtrialkyle liefert. Die Folgereaktion zum Trialkylelementoxid erfolgt mittels H_2O_2 , $^t\text{BuOOH}$ oder HgO ^[55a-d].



$\text{E} = \text{P, As, Sb}; \text{R} = \text{Alkyl}$

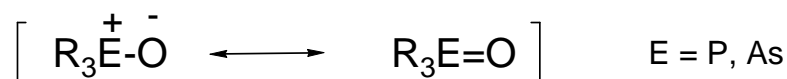
2. Dialkylarsansäuren

Auch Dialkylarsansäuren kann man durch Umsetzung von AsCl_3 mit zwei Äquivalenten Grignardreagens und anschließender Hydrolyse und Oxidation synthetisieren. Einen eleganteren Weg, der höhere Ausbeuten liefert, haben K. Irgolic et al. entwickelt. Sie setzen anstelle des Trichlorids (Diethylamino)dichlorarsan ein und vermeiden so bei der Reaktion mit dem Grignardreagens unerwünschte Nebenreaktionen. Die so erhaltene Dialkyl-Spezies muß lediglich noch hydrolysiert und oxidiert werden^[56].



3. Element-Sauerstoffbindung in Trialkylelementoxiden (N, P, As, Sb)

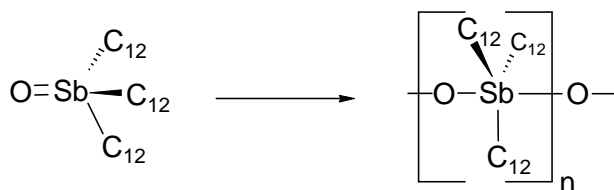
Innerhalb der fünften Hauptgruppe unterscheiden sich die Element-Sauerstoffbindungen in den Trialkylelementoxiden erheblich. Im Falle der Aminoxyde haben Molekülorbitalrechnungen ergeben, daß aufgrund der fehlenden d-Orbitale am Stickstoff eine π -Bindung der Oxo-Funktion in das antibindende σ^* -Orbital des R_3E -Fragments nicht möglich ist. Die einzig richtige Schreibweise für die dipolare N-O-Bindung ist demnach $\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$. Für P und As konnten experimentelle und theoretische Untersuchungen eindeutig das Vorhandensein von π -Bindungsanteilen belegen. Letztere lassen sich durch die Wechselwirkung eines p-Atomorbitals am Sauerstoffatom mit einem syn-coplanaren σ^* -Hybridorbital der R_3E -Baugruppe (E = P, As) beschreiben. Somit können folgende Grenzstrukturen formuliert werden^[57, 58a]:



Die Stibanoxyde zeichnen sich wiederum durch andere Bindungsverhältnisse aus. Durch den großen Ionenradius (74 pm) des Sb^{5+} kann die Überlappung der p-Orbitale des kleinen Sauerstoffatoms mit dem σ^* -Orbital des R_3E -Fragments nicht sehr ausgeprägt sein.

Ionenradien: P^{5+} : 31pm < As^{5+} : 47.5pm < Sb^{5+} : 74pm [58b]

Somit sind die π -Bindungsanteile nur sehr gering. Trialkylstibanoxide liegen deshalb nicht als Monomere, sondern als sauerstoffverbrückte Dimere, Oligomere oder Polymere vor^[59].



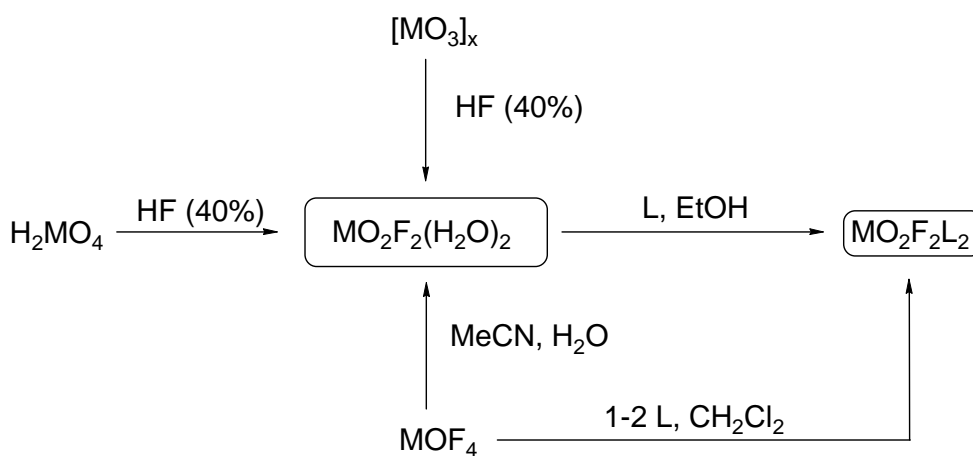
C. Oxo- und Peroxokomplexe der 6. Nebengruppe

1. Dioxodihalogeno-Komplexe der 6. Nebengruppe

1.1. Dioxodifluoro-Komplexe

Als Ausgangsverbindung für Dioxodifluoro-Komplexe wird vorrangig die Diaquavorstufe gewählt, die sich aus den entsprechenden Metalloxiden, Metallsäuren oder den Metalloxotetrafluoriden gewinnen lässt. Durch einfache Umsetzung des Diaquakomplexes mit σ -Donorliganden erhält man die gewünschten Produkte in hohen Ausbeuten. Auch bei der Reaktion der Metalloxotetrafluoride mit ein bis zwei Äquivalenten Ligand entsteht der Dioxodifluoro-Komplex, allerdings in mäßigen Ausbeuten^[60-62].

Schema 2: Synthese von Dioxodifluoro-Komplexen des Molybdäns und Wolframs



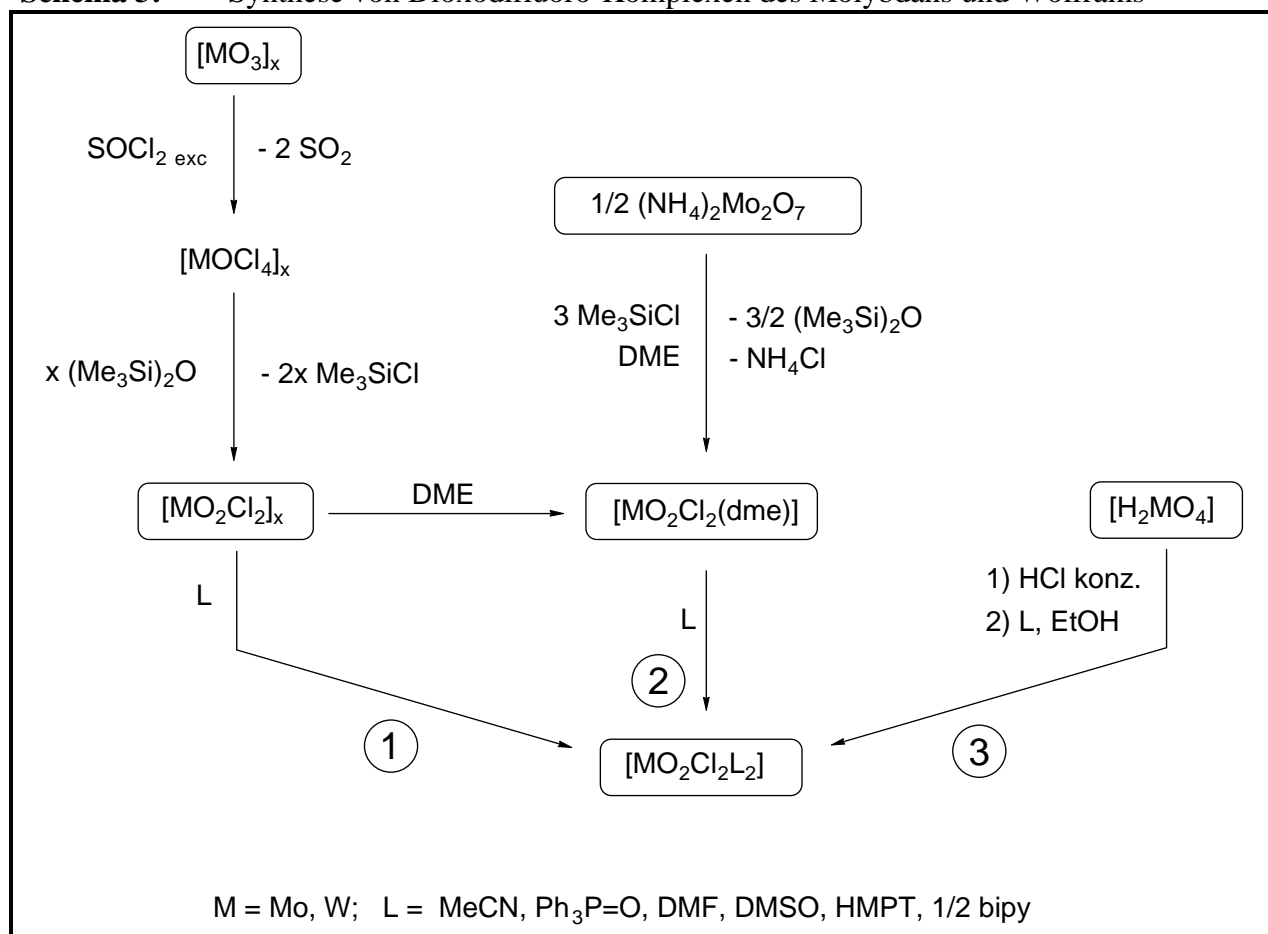
M = Mo, W; L = DMSO, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$, 1/2bipy

1.2. Dioxodichloro-Komplexe

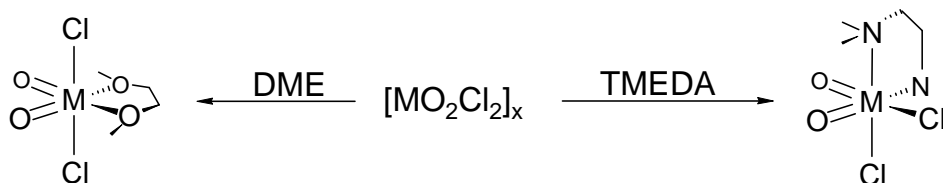
Für die Synthese der Dioxodichloro-Komplexe gibt es drei in der Literatur beschriebene Möglichkeiten (Schema 3):

1. Die Synthese gelingt durch Umsetzung der koordinationspolymeren Dioxodichloride mit ein- oder zweizähligen Donorliganden^[63]. Die Dioxodichloride gewinnt man aus den Metalloxiden durch Reaktion mit Thionylchlorid^[64] und anschließender Umsetzung der Oxotetrachloride mit Hexamethyldisiloxan^[65a,b].
2. Setzt man $[\text{MO}_2\text{Cl}_2]_x$ mit Dimethoxyethan (DME) um, so erhält man den entsprechenden Chelatkomplex $[\text{MO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$. Aus diesem lassen sich durch Ligandaustausch des DME eine Vielzahl von Dioxodichloro-Komplexen synthetisieren. Eine neue, elegante Synthese des DME-Komplexes gelang jüngst A. Galindo^[66]. Er setzte das preisgünstige $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ in einer „one-pot“-Reaktion mit Trimethylchlorsilan und DME um und erhielt $[\text{MO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ unter milden Bedingungen mit guten Ausbeuten.
3. Nach R. Kergoat und J.E. Guerschais^[62] ist die Synthese auch aus den Metallsäuren durch Umsetzung mit konzentrierter Salzsäure und einer Ligand/Ethanol-Lösung möglich.

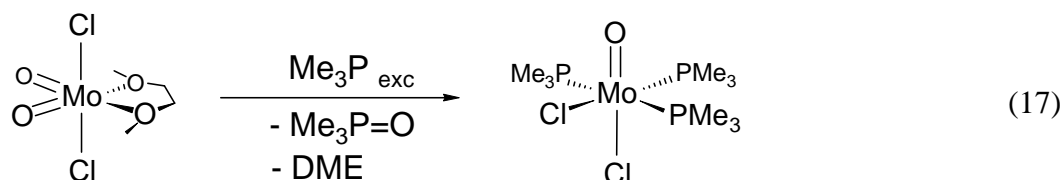
Schema 3: Synthese von Dioxodifluoro-Komplexen des Molybdäns und Wolframs



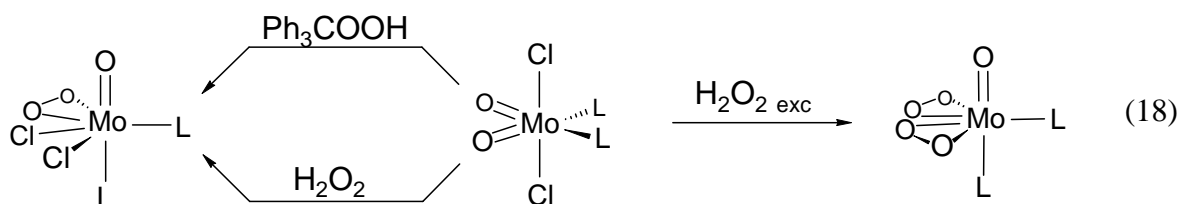
In der Regel stehen aufgrund des trans-Einflusses der Oxoliganden die schwächer gebundenen Neutralliganden in trans-Stellung zu den Oxo-Funktionen. Lediglich TMEDA (Tetramethylethyldiamin) bildet hier eine Ausnahme^[65a].



Durch Zugabe eines Überschusses Me_3P zu $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ bildet sich nach Sauerstoffabstraktion die Monooxoverbindung $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3]$ ^[66].



Mit Hydroperoxiden wie Ph_3COOH und H_2O_2 gelang es H. Mimoun erstmals, Vertreter einer neuen Verbindungsklasse von Oxoperoxodichloro-Komplexen $[\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2)\text{Cl}_2\text{L}_2]$ aus den Dioxo-Vorstufen zu synthetisieren^[67]. Setzte er H_2O_2 im Überschuß ein, so wurden die Chloro-Funktionen perhydrolysiert und es entstand ein Oxodiperoxo-Komplex.

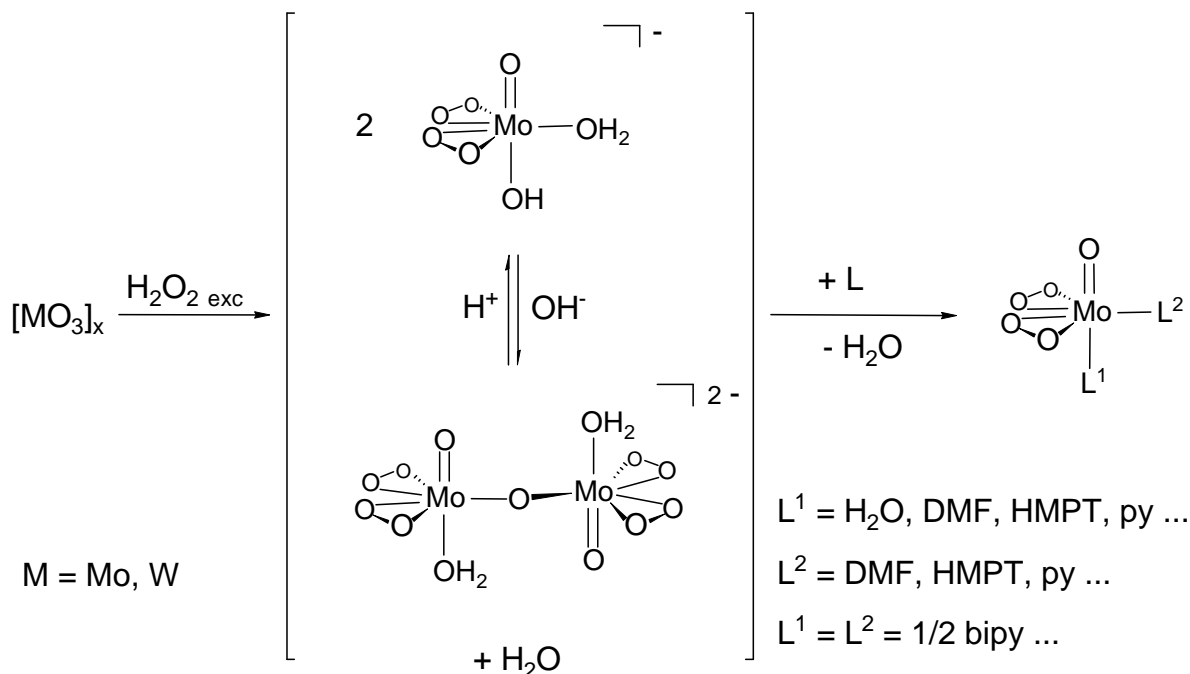


$\text{L} = \text{HMPT}, \text{DMF}$

2. Oxodiperoxo-Komplexe der 6. Nebengruppe

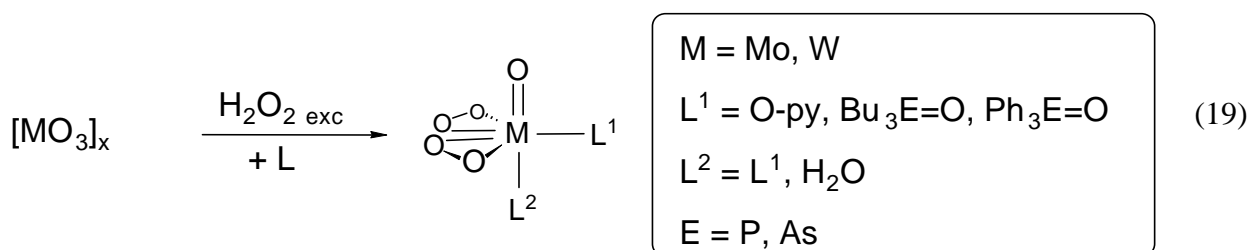
1969 synthetisierte H. Mimoun^[11] erstmals Vertreter dieser Substanzklasse. Er löste MO_3 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) in einem Überschuß H_2O_2 auf und erhielt so den Diaquakomplex

Protolysegleichgewicht mit einer dinuclearen Form vor und dient als Ausgangsverbindung für viele weitere Komplexe dieser Art, die durch Substitution eines oder beider Wasserliganden erhalten werden können^[11, 68-71].



Die Strukturaufklärung der monomeren Peroxomolybdänsäure gelang als 18-Krone-6-Monohydrat $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \times 18\text{-Krone-6}$ ^[72]. Das Dimer konnte als Pyridiniumsalz $(\text{Hpy})_2\{[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]_2\text{O}\}$ kristallstrukturanalytisch nachgewiesen werden^[73].

Die ersten Trialkylelementoxid-Komplexe des Phosphors und Arsens wurden von A.D. Westland nach der Methode von H. Mimoun synthetisiert^[74].

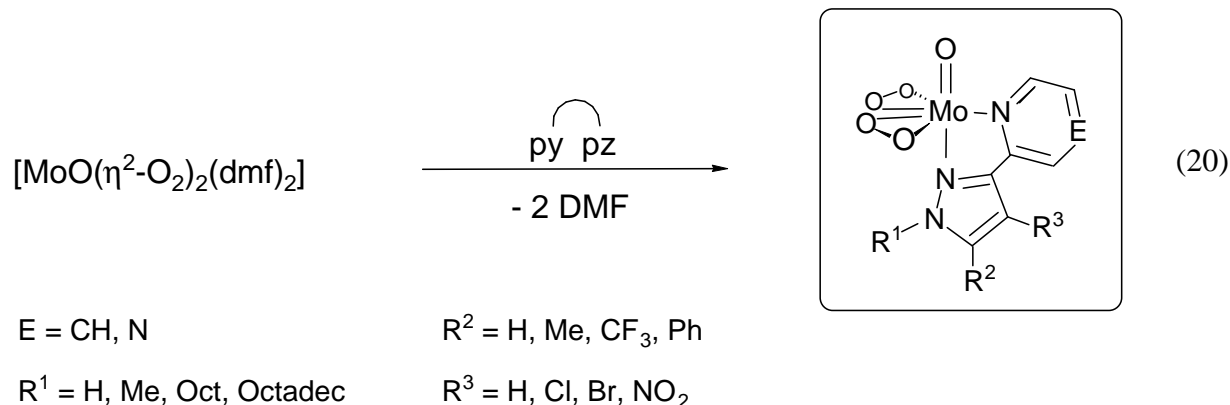


Differentialthermoanalytische Stabilitätsstudien an diesen Komplexen ergaben, daß Wolframkomplexe instabiler sind als ihre entsprechenden Molybdän-Analoga. Pyridinoxide vermögen die Komplexe wesentlich weniger zu stabilisieren als Phosphan- bzw. Arsanoxido^[74].

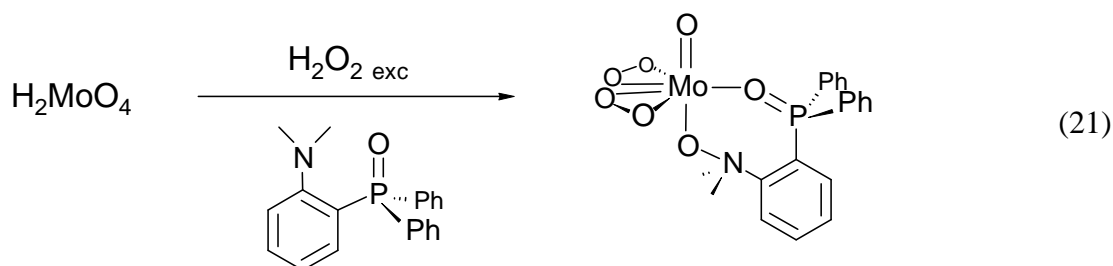
Metallzentrum: $\text{W} > \text{Mo}$

Ligand: $\text{OPR}_3 \approx \text{OAsR}_3 > \text{O-py}$

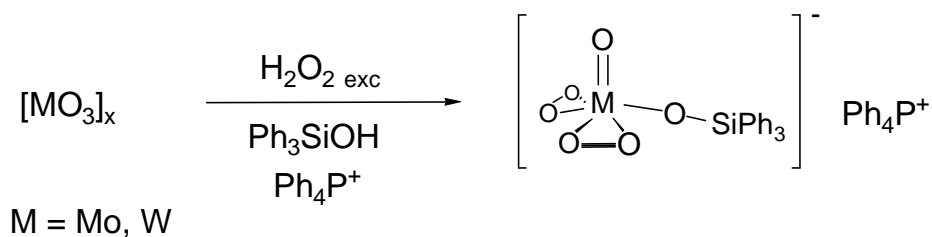
Im Rahmen mechanistischer Studien der Epoxidationskatalyse durch d^0 -Diperoxokomplexe des Molybdäns beschreiben W.R Thiel et al. eine Reihe von Chelatkomplexen mit Pyrazolylpyridinliganden^[75-78].



Auch die erste Synthese eines Chelatkomplexes mit einem Aminoxid-Phosphanoxidliganden gelang dieser Arbeitsgruppe, wobei die Aminvorstufe in situ das Aminoxid bildet^[79].



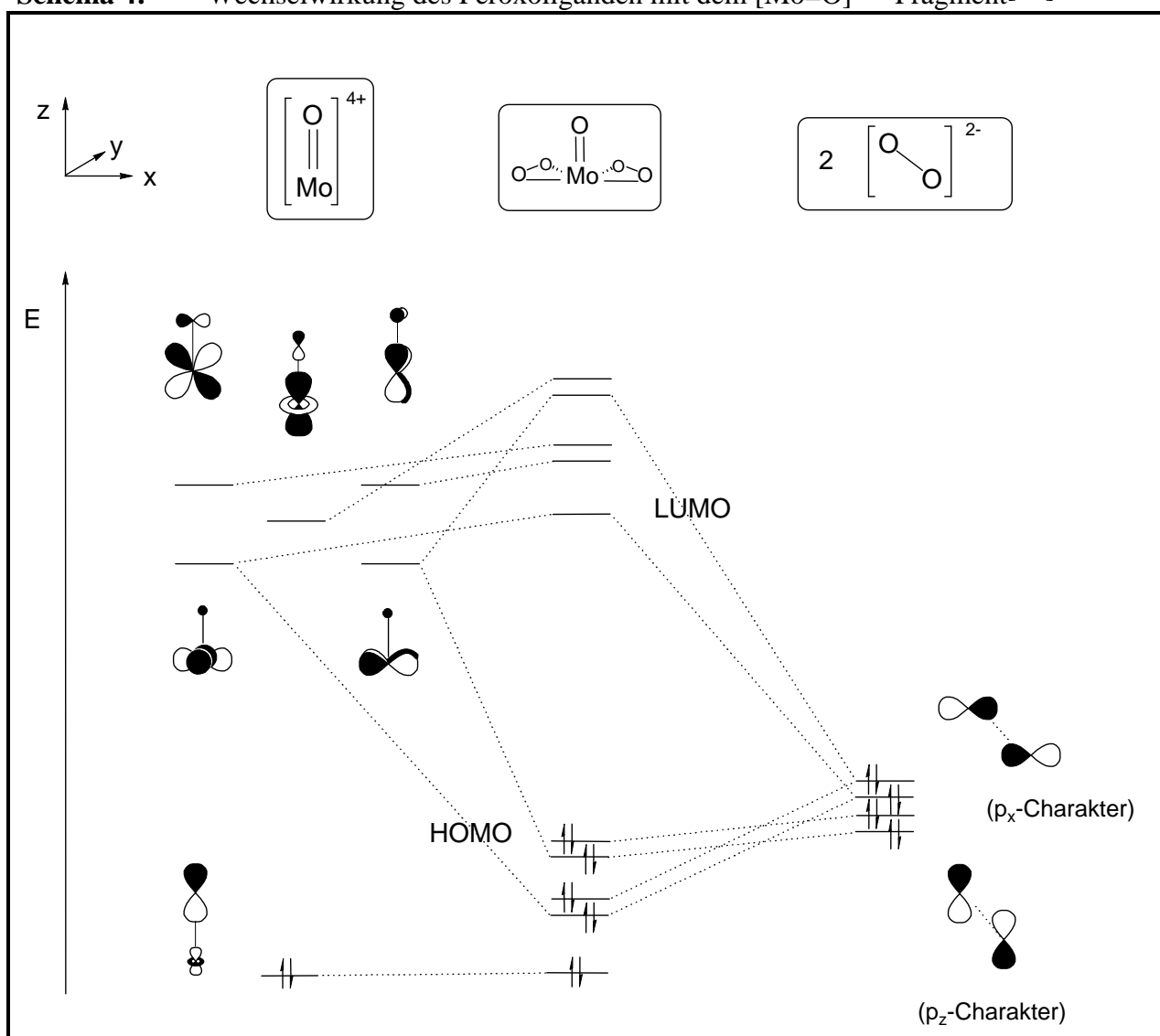
In der Regel sind die neutralen und anionischen Oxodiperoxo-Komplexe $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_n]^{x-}$ ($n = 1, 2$; $x = 0, 1, 2$) pentagonal-bipyramidal aufgebaut. Dabei spannen beide Peroxo-Gruppen und ein Neutralligand die äquatoriale Ebene auf, während die Oxo-Funktion und der andere Neutralligand jeweils die axialen Positionen besetzen^[6g,80-82,84]. Bei der Umsetzung von $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) mit Ph_3SiOH erhielten J.M. Bregault et al. einen leicht verzerrten pentagonal-pyramidalen, anionischen Komplex $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{OSiPh}_3]^-$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$)^[83].



Bindungsverhältnisse im $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2]$ -Fragment ($\text{M} = \text{Mo, W}$)

Um den Bindungsmodus im $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2]$ -Fragment zu beschreiben, betrachtet man die Wechselwirkung eines $[\text{Mo=O}]^{4+}$ - Fragments mit zwei $[\text{O-O}]^{2-}$ -Fragmenten. R. Hoffmann und K.A. Jørgensen erkannten dabei anhand von Extended-Hückel-Rechnungen, daß eine Wechselwirkung zwischen den besetzten p_x -Orbitalen der Peroxo-Funktion mit den leeren d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen des Metalloxidfragments besteht. Die p_z -Orbitale der Peroxogruppe bilden die beiden HOMO von $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2]$ ^[84].

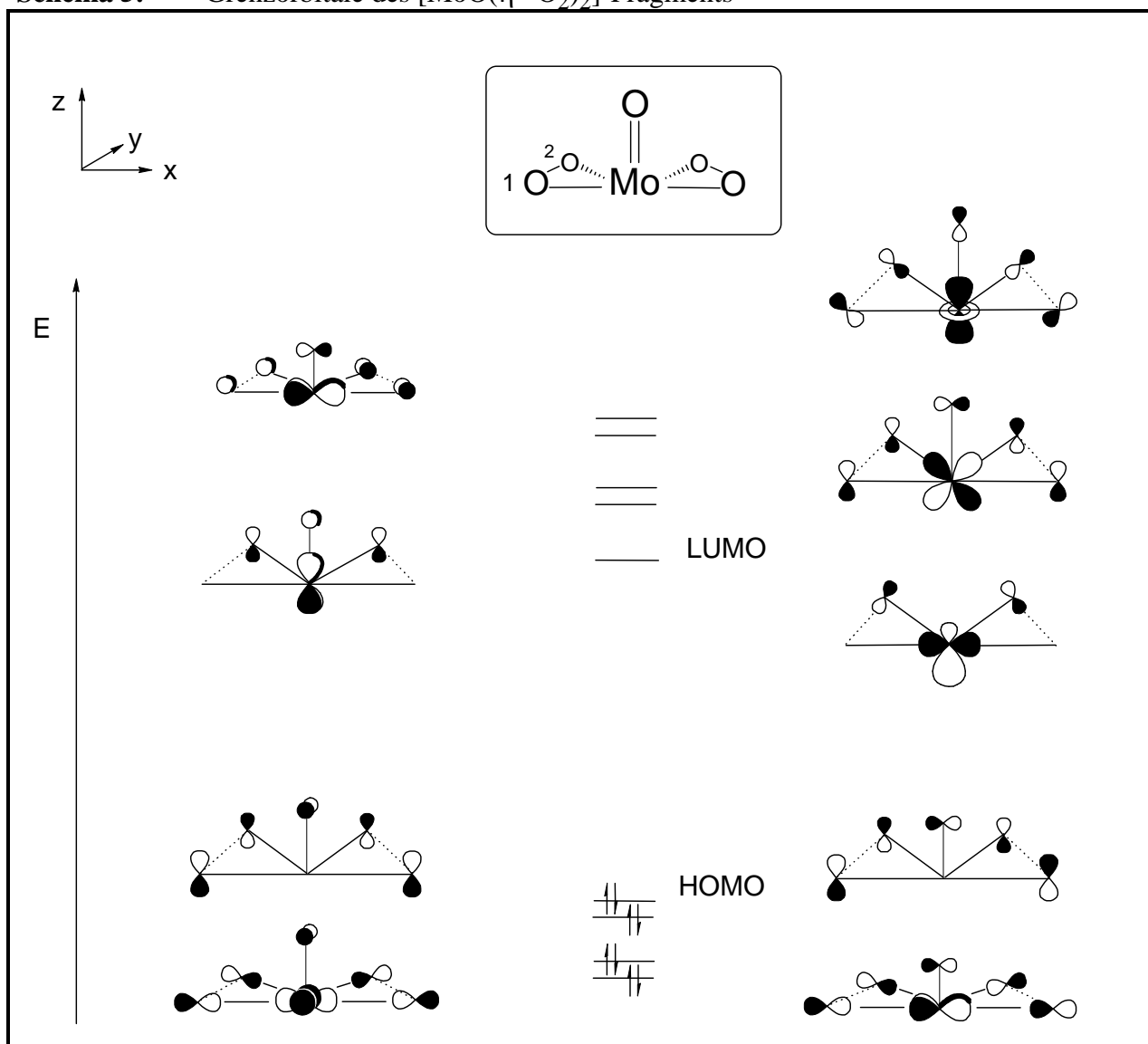
Schema 4: Wechselwirkung des Peroxoliganden mit dem $[\text{Mo=O}]^{4+}$ -Fragment^[84]



Die Orbitale des zweiten bis fünften „LUMOs“ besitzen hauptsächlich yz -, xz -, xy - und z^2 -Charakter, wogegen das LUMO wesentlich komplexer ist und aus einer Kombination von x^2 -, y^2 -, z^2 - und yz -Anteilen besteht. Weiterhin ergaben die Rechnungen, daß sich bei einem

Winkel O1-Mo-O2 von 54° ein Energieminimum ergibt. Im Idealfall sollte er aber 45° betragen, da dies dem Winkel der d_{xy} - bzw. $d_{x^2-y^2}$ -Orbitallappen des Metalls entspricht.

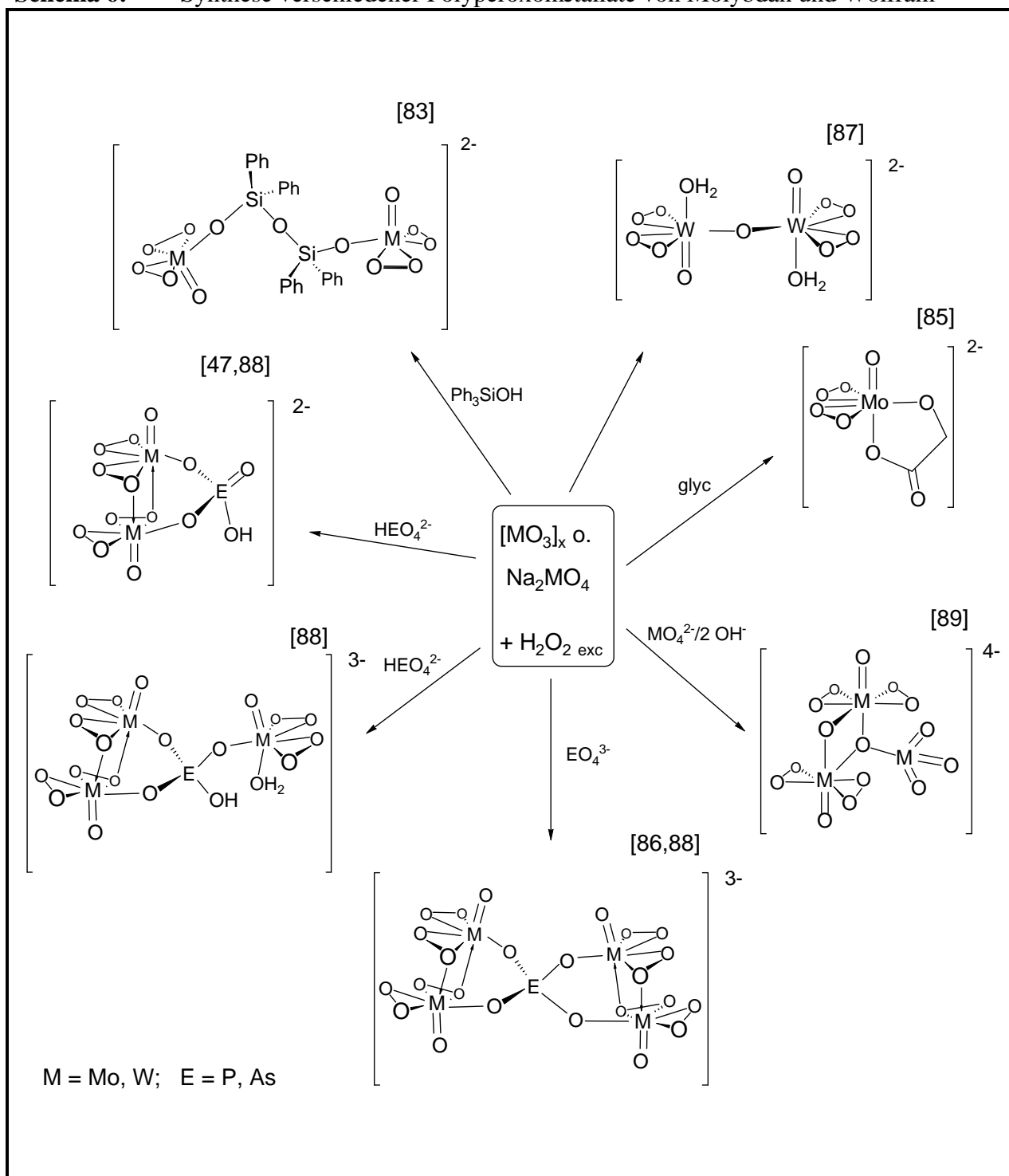
Schema 5: Grenzorbitale des $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2]$ -Fragments^[84]



3. Polyperoxometallate der 6. Nebengruppe

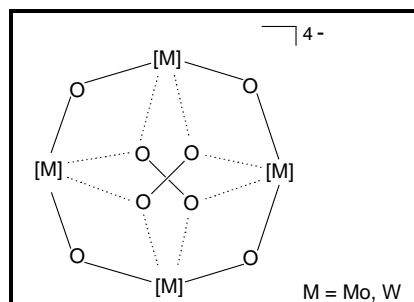
Durch Zugabe anionischer Liganden zu einer Na_2MoO_4 - bzw. $\text{MO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung lassen sich polynucleare Peroxometallate herstellen. Die einzelnen Metalleinheiten können sowohl μ^2 -oxo-, η , μ^2 -peroxo- oder η^2 , μ^2 -peroxo-verbrückt als auch über das Anion verknüpft sein^[47,85-89].

Schema 6: Synthese verschiedener Polyperoxometallate von Molybdän und Wolfram



Der Arbeitsgruppe um W.P. Griffith gelang zudem die Isolierung und Charakterisierung eines hexanuclearen Heteropolyperoxowolframats $[\text{NMe}_4]_3[(\text{MePO}_3)\{\text{MePO}_2(\text{OH})\}\text{W}_6\text{O}_{13}(\text{O}_2)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \times 4 \text{H}_2\text{O}$ bei der stöchiometrischen Reaktion von H_2WO_4 mit H_2O_2 und $\text{MePO}(\text{OH})_2$ und gleichzeitigem leichtem Überschuß (bzgl. H_2WO_4) an $[\text{Me}_4\text{NCl}]$ [90]

T. Yamase und T. Ozeki erhielten bei der stöchiometrischen Reaktion von MO_3 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit Me_3CNH_2 und H_2O_2 eine Diperoxoverbindung $[\text{M}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)_2]^{4-}$, bei der beide Peroxo-Funktionen jeweils mit allen vier Metallatomen end-on verbunden sind^[91].



D. Katalytische H_2O_2 -Aktivierung durch d^0 -Peroxokomplexe der d-elektronenarmen Metalle V, Cr, Mo, W, Re

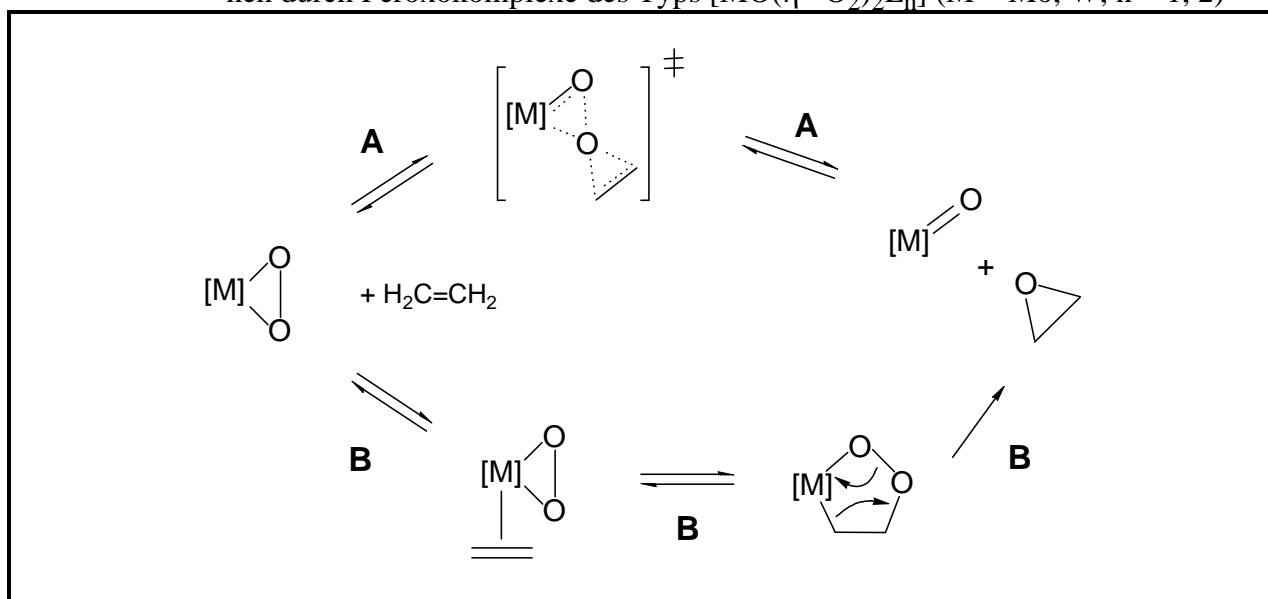
1. Katalytische Epoxidation von Olefinen

Epoxide sind als wichtige Schlüsselverbindungen in der synthetischen Chemie von großer Bedeutung^[6h]. Dementsprechend variantenreich wird in der Literatur die katalysierte Olefin-epoxidation behandelt, wobei den Peroxokomplexen der d-elektronenarmen Übergangsmetalle eine entscheidende Rolle zukommt.

1.1. Mechanistische Aspekte

Seit längerem werden in der Literatur zwei Wege der Sauerstoffübertragung durch d^0 -Oxodiperoxo-Komplexe des Molybdäns und Wolframs kontrovers diskutiert. H. Mimoun^[92] postuliert einen ladungskontrollierten 1,3-dipolaren Reaktionsmechanismus, wogegen Sharpless^[93] und Sheldon^[94] eine konzertierte, orbitalkontrollierte Variante favorisieren („Butterfly-Mechanismus“)^[95].

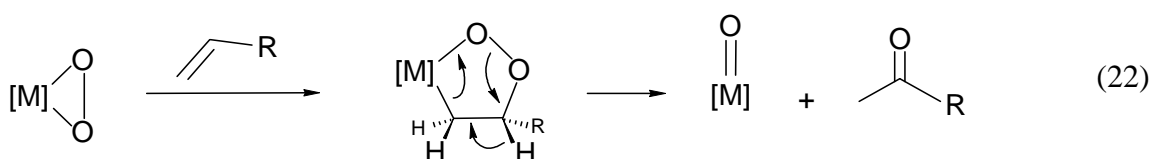
Schema 7: Diskutierte Reaktionsmechanismen der katalytischen Epoxidation von Olefinen durch Peroxokomplexe des Typs $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_n]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; n = 1, 2$)



Ähnlich wie für die Oxidation mit organischen Persäuren^[8] wird für den sogenannten **"Butterfly-Mechanismus"** von Sharpless eine konzertierte Übertragung des Peroxosauerstoffatoms auf das Olefin im Übergangszustand formuliert. Die Reaktion lässt sich als nucleophiler Angriff des Olefin-HOMOs (π -Orbital) auf das Peroxid-LUMO (σ^* O-O) beschreiben (Weg A)^[7,20].

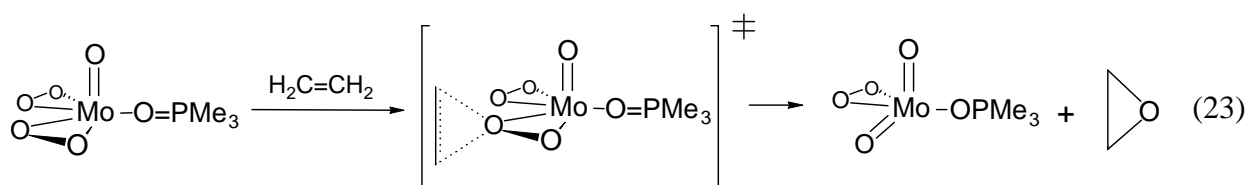
Im ersten Reaktionsschritt des „Mimoun'schen“ **1,3-dipolaren** Reaktionsmechanismus (Weg B) koordiniert das Olefin an das Metallzentrum des Komplexes. Anschließend findet eine [2 + 3]-Cycloaddition unter Bildung eines fünf-gliedrigen Peroxometallacyclus statt, aus dem durch Cycloreversion das Epoxid und die entsprechende Oxo-Funktion am Metallzentrum entstehen. Der Peroxoligand geht aus der anschließenden Perhydrolyse der Oxo-Funktion mit H_2O_2 hervor^[18,67].

Im Falle der späten Übergangsmetalle gelang es H. Mimoun et al.^[96], bei der Oxidation von Tetracyanoolefin mit $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{AsPh}_3)_4]\text{PF}_6$ als Katalysator einen stabilen, fünf-gliedrigen Metallacyclus zu isolieren. Die Zersetzung des Metallacyclus führt jedoch nicht zum Epoxid, sondern nach einem 1,2-H-Shift zum entsprechenden Keton.

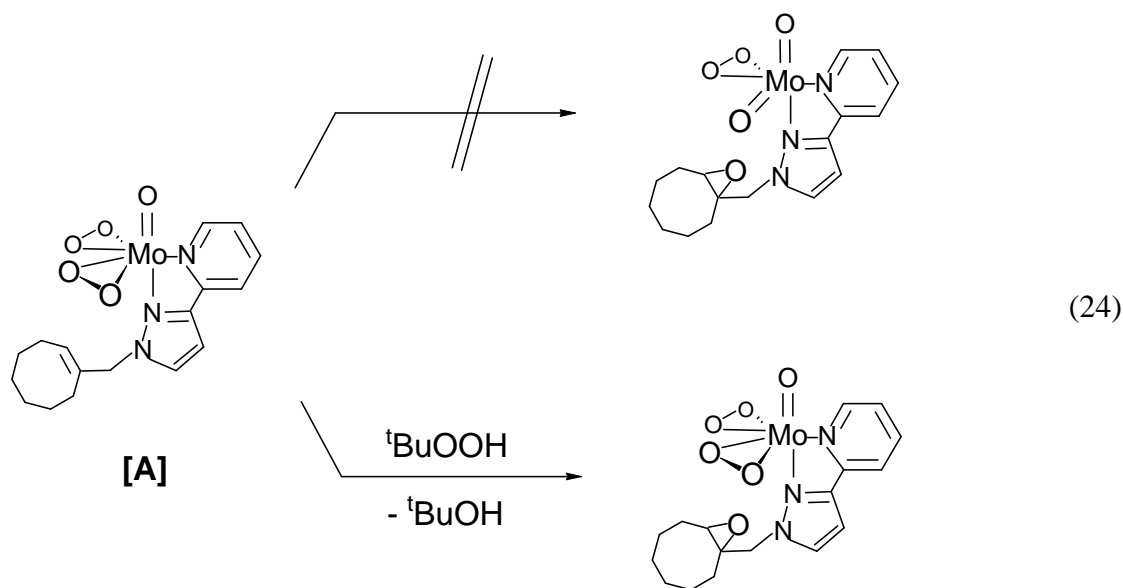


$\text{M} = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt}; \quad \text{R} = \text{Alkyl}$

Theoretische Untersuchungen von Jørgensen^[84,91] belegen, daß der Übergangszustand des Sharpless-Mechanismus gegenüber dem des Mimoun-Mechanismus energetisch niedriger liegt. Zu demselben Ergebnis kommt Rösch bei seinen Untersuchungen zur katalytischen Epoxidation mit MTO/H₂O₂^[98]. Im Falle des MTO/H₂O₂-Systems ist der Sauerstofftransfer aus einer η^2 -O₂-Funktion heraus energetisch begünstigt. Neue Dichtefunktionalrechnungen von D.V. Deubel^[99] zur Aufklärung des Epoxidationsmechanismus mit einem [MoO(η^2 -O₂)₂(OPMe₃)]-Fragment ergaben, daß auch für Molybdänkomplexe des Mimoun-Typs die Sauerstoffübertragung auf das Olefin ausschließlich nach dem Sharpless-Mechanismus abläuft. Der Peroxometallacyclus liegt zwar energetisch nicht viel höher als der Übergangszustand des „Butterfly“-Mechanismus, jedoch führt der einzig energetisch sinnvolle Zerfall des Metallacyclus zu den entsprechenden Carbonyl- und nicht zu den Oxiranverbindungen der eingesetzten Olefine, was experimentell schon für die Olefinoxidation mit Peroxokomplexen der späten Übergangsmetalle gezeigt werden konnte (siehe Gl. 22)^[96]. Weiter fand Deubel, daß der zum Liganden (Me₃PO) trans-ständige Peroxosauerstoff auf das senkrecht zur [Mo(η^2 -O₂)₂]-Ebene stehende Olefin übertragen wird.



Bei Epoxidationsversuchen am Chelatkomplex [A] (Gl.24), der am Liganden eine Olefin-Funktion in räumlicher Nähe zur Peroxo-Funktion aufweist, konnten Thiel und Priermeier keine intra- oder intermolekulare Oxidation beobachten^[77]. Erst bei Zugabe von ^tBuOOH erfolgt eine rasche Epoxidation. Da der koordinativ abgesättigte Komplex [A] eine Präkoordination des Olefins verhindert, ist ein Mimoun-Mechanismus nicht denkbar. Das Unterbleiben der intramolekularen Oxidation nach Sharpless könnte an der zu kurzen Spacer-Einheit (Methylen) und der dadurch verhinderten Annäherung der Doppelbindung an die Peroxogruppe liegen. Desweiteren vermindert der zweizählige Chelatligand die Elektrophilie des Peroxosauerstoffatoms, so daß aufgrund mangelnder O-Elektrophilie der Sauerstofftransfer ausbleibt. Letztlich geben diese Experimente auch einen Hinweis darauf, daß der Sauerstofftransfer nicht aus einer (η^2 -O₂)-Funktion, sondern aus einer offenkettigen Hydroperoxogruppe [Mo-OOH] heraus stattfindet (siehe III.D.1.3. (aktive Spezies)).



Beim Studium der Epoxidation von Norbornen und Cyclohexen mit unterschiedlichen Oxidantien, deren O-Transfer bekanntermaßen über 3- bzw. 5-Ring-Übergangszustände erfolgt, konnten Sharpless et al. einen direkten Zusammenhang zwischen ermitteltem Reaktivitätsverhältnis [Norbornen/Cyclohexen] und der Struktur des Übergangszustands (3- bzw. 5-Ring) feststellen^[7].

Tabelle 1: Korrelation des Reaktivitätsverhältnisses zweier Olefine mit der Ringgröße des Übergangszustands

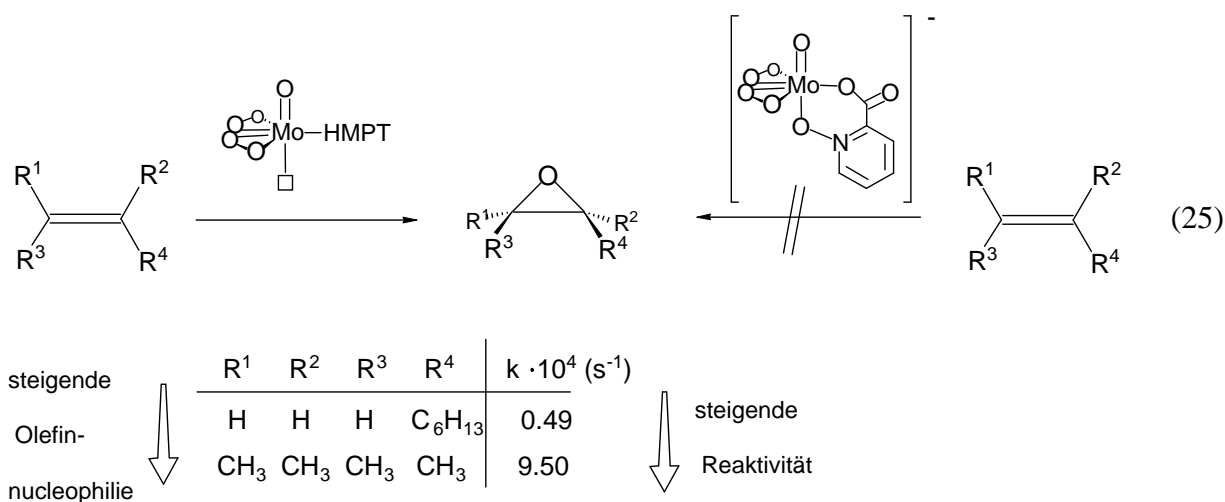
Reagens	Ringgröße des Übergangszustandes	Reaktivitätsverhältnis [Norbornen/Cyclohexen]
Benzonitriloxid	5	1800
Osmiumtetroxid	5	~320
m-Chlorperbenzoesäure	3	2.39
Chrom (VI)	3	5.5
$\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{hmpt})$?	1.94

Das Ergebnis favorisiert eindeutig einen Mechanismus mit 3-Ring-Übergangszustand, wie ihn Sharpless postuliert.

1.2. Art des Sauerstofftransfers: nucleophil oder elektrophil?

Der elektronische Charakter des Sauerstofftransfers ist Gegenstand zahlreicher

Peroxokomplexe später Übergangsmetalle ist der O-Transfer der d⁰-Peroxokomplexe d-elektronenarmer Übergangsmetalle durch seinen elektrophilen Charakter gekennzeichnet. Quantenmechanische Berechnungen ergaben, daß die Elektrophilie des Peroxosauerstoffs einer sechsfach koordinierten Spezies wie [Mo(O)(η^2 -O₂)₂L] (L = HMPT) die der siebenfach koordinierten Analoga [Mo(O)(η^2 -O₂)₂L₂] übertrifft. Der zweite Donorligand erhöht die Elektronendichte am Metallzentrum und vermindert so die Elektrophilie des koordinierten Peroxosauerstoffs^[100]. Dies wurde auch durch die Arbeiten von Thiel et al. bewiesen, die weder eine inter- noch eine intramolekulare Epoxidation durch den siebenfach koordinierten Chelatkomplex [A] feststellen konnten^[77]. Auch Di Furia^[101] und Tomaselli^[102] bestätigen diese Ergebnisse. Während [Mo(O)(η^2 -O₂)₂(hmpt)] Olefine zu oxidieren vermag, zeigen die anionischen Analoga [ⁿBu₄N][Mo(O)(η^2 -O₂)₂(PIC-O)] (PIC-O = Picolinat-N-Oxid-Anion) aufgrund der stark verminderten Elektrophilie des Peroxosauerstoffs keine Reaktivität mehr gegenüber Olefinen^[6g].

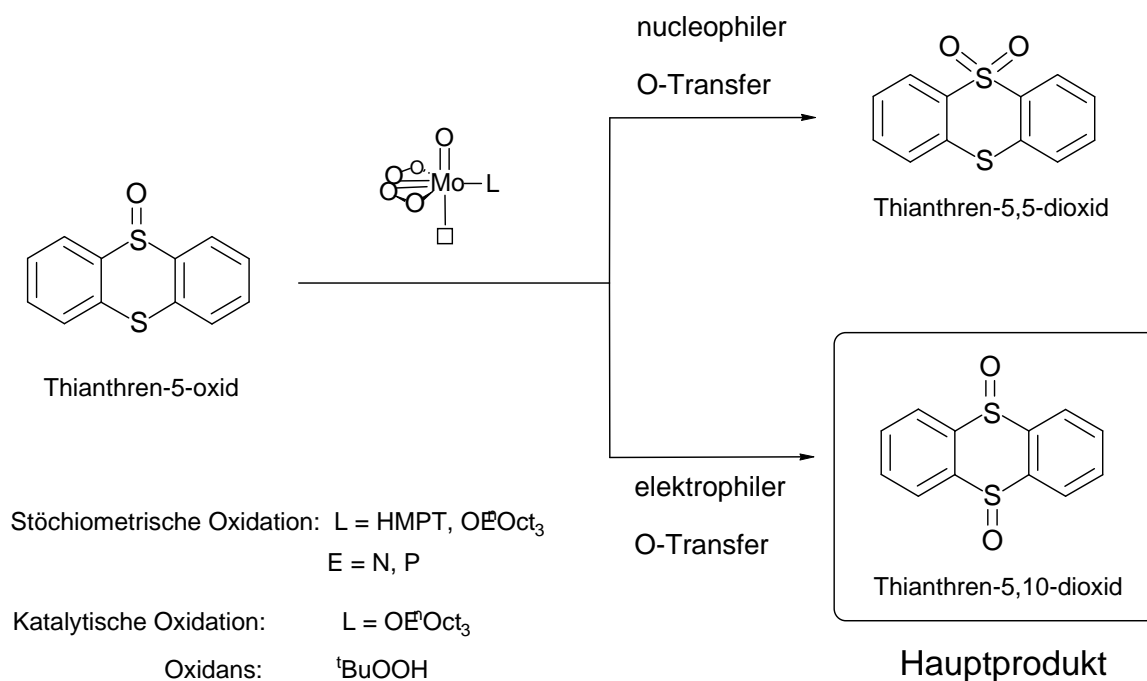


Weiterhin hat sich eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Substitutionsgrad des Olefins herausgestellt. Mit steigendem Alkylsubstitutionsgrad und einem damit verbundenen Anwachsen der Nucleophilie des Olefins nimmt auch die Sauerstoffübertragungsrate bei der Reaktion mit [Mo(O)(η^2 -O₂)₂(hmpt)] zu^[103-106], wobei sterische Effekte keinen signifikanten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben^[107]. Neue theoretische Betrachtungen von Deubel^[99] belegen ebenfalls den elektrophilen Charakter der Sauerstoffübertragung von einem [Mo(O)(η^2 -O₂)₂(OPMe₃)]-Fragment auf ein Olefin.

Zur Bestimmung der Elektro- bzw. Nucleophilie eines übertragenen Peroxosauerstoffatoms hat sich Thianthren-5-oxid als geeignete Sonde etabliert^[209,220]. Hier geht man davon aus, daß Sulfoxid-Funktionen nucleophil und Thioether-Funktionen elektrophil angegriffen werden^[221]. Sowohl bei der stöchiometrischen Umsetzung von Thianthren-5-oxid mit

----- [210, 221] -----

katalytischer Oxidation mittels eines Katalysators $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{OE}^n\text{Oct}_3)]$ ^[44,219] und $^t\text{BuOOH}$ wurde als Hauptprodukt der Reaktion jeweils Thianthren-5,10-dioxid beobachtet, was den elektrophilen Charakter der Sauerstoffübertragung unterstreicht.

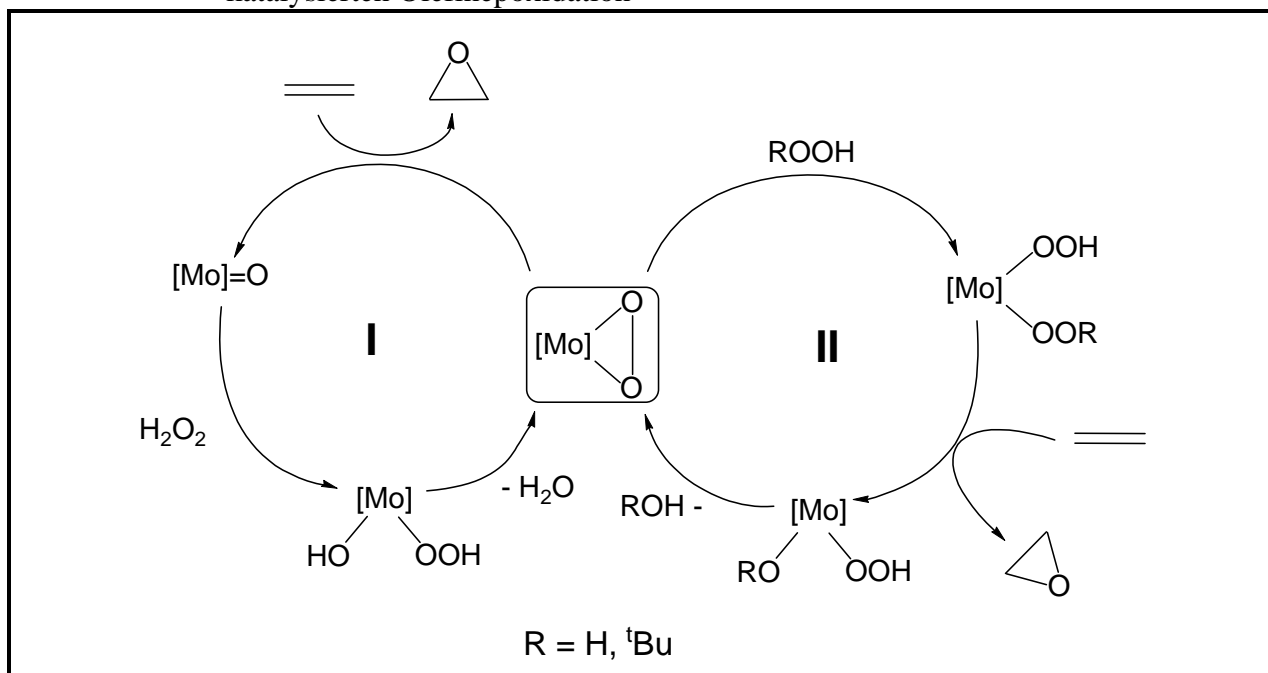


1.3. Aktive Spezies

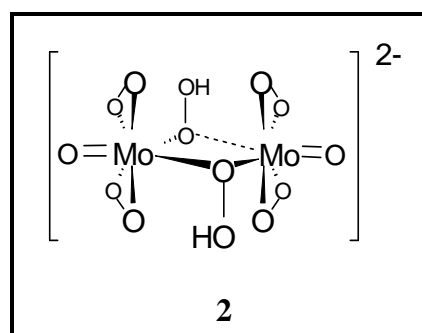
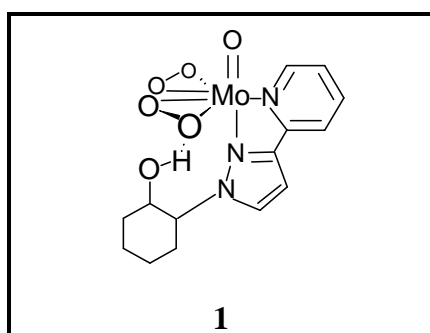
Die Natur der aktiven Spezies bei der H_2O_2 -Aktivierung durch Komplexe des Mimoun-Typs wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Der Sauerstofftransfer kann einerseits aus einer $(\eta^2\text{-O}_2)$ -Funktion (Weg I) heraus stattfinden^[11,67,103]. Im Falle von MTO/ H_2O_2 belegen Berechnungen von Rösch dies eindrucksvoll^[98]. Als aktive Spezies fungiert hier der Oxodiperoxo-Komplex $[\text{ReO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3)]$.

Andererseits haben Thiel et al. in einer NMR-spektroskopischen Studie zur Aktivierung von $^t\text{BuOOH}$ durch Mimoun-Komplexe Hinweise auf die Existenz einer offenkettigen $^t\text{Butylperoxo}$ -Funktion erhalten (Weg II). Erst nach der Koordination von $^t\text{BuOOH}$ findet die Übertragung aus der $^t\text{Butylperoxid}$ -Funktion statt^[76-78].

Schema 8: Mögliche Sauerstofftransferwege bei der durch Mimoun-Komplexe katalysierten Olefinepoxidation



Ein erster Schritt für die Protonierung der ($\eta^2\text{-O}_2$)-Gruppe wäre eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der ($\eta^2\text{-O}_2$)-Funktion und ^tBuOOH. Um die Annahme einer solchen Wechselwirkung zu überprüfen, synthetisierte Thiel den nachfolgenden Komplex (**1**), der eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Liganden und einer der Peroxo-Funktionen aufweist^[108]. Auch die Kristallstruktur eines dimeren, dianionischen Peroxokomplexes $[\{\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{OOH})\}_2]^{2-}$ (**2**) unterstreicht die Möglichkeit einer Hydroperoxo-Funktion als Merkmal der aktiven Spezies^[51].

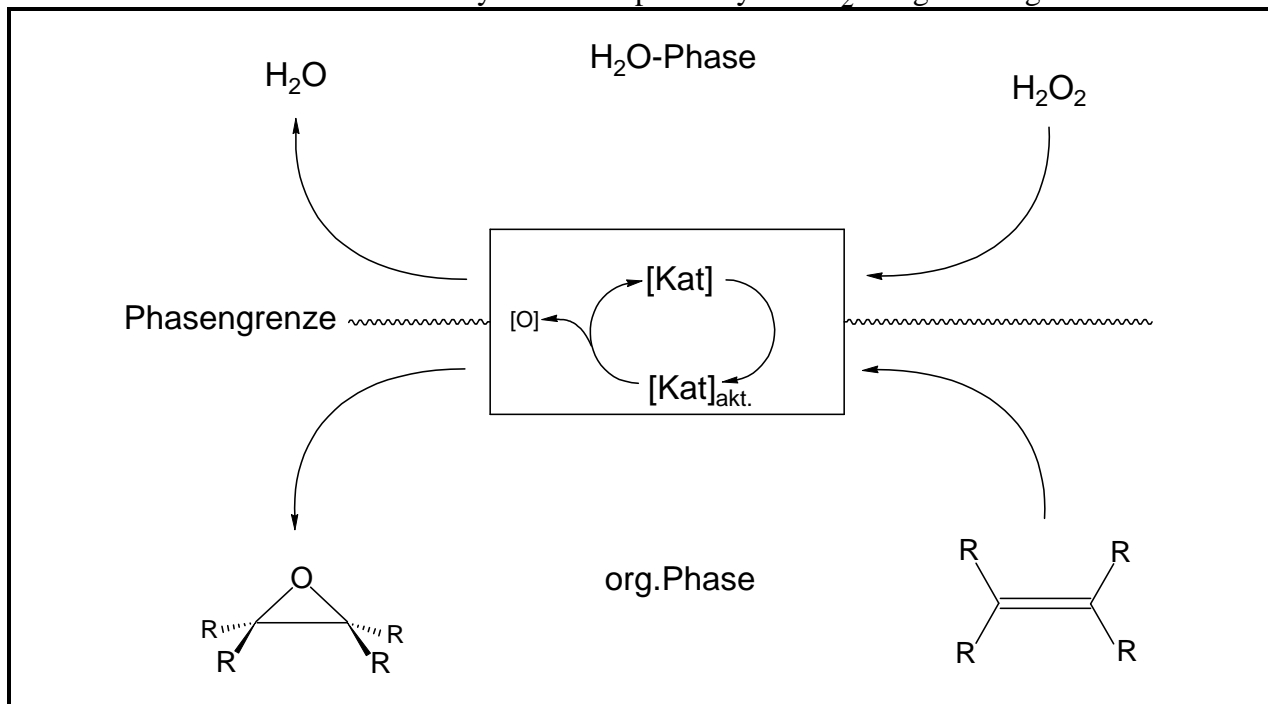


1.4. Phasentransferkatalysierte Olefinepoxidation

Bei Reaktionen, die durch Phasentransferkatalyse ermöglicht werden, befinden sich Substrat und Reagens in zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln. Für die katalysierte

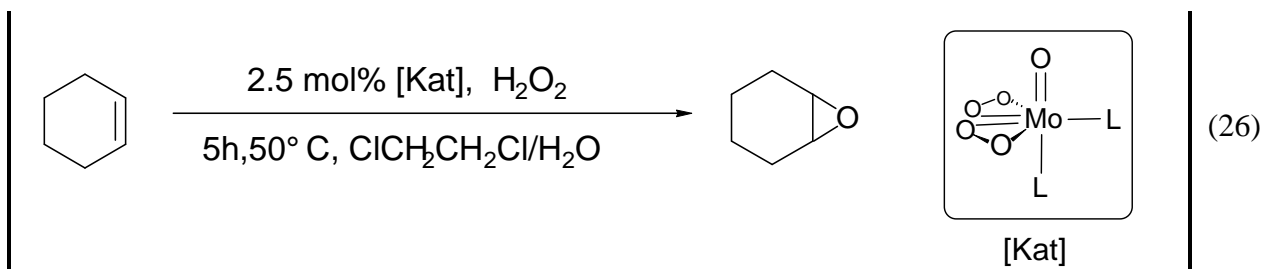
Olefinepoxidation mit H_2O_2 als Oxidans ist dies von Vorteil, da eine Hydrolyse des Epoxids zum Diol unter Ringöffnung wirksam unterdrückt werden kann. Der Katalysator dieser Reaktion ist zugleich Oxidationskatalysator und Phasentransferkatalysator für das Oxidationsmittel.

Schema 9: Phasentransferkatalyse im Zweiphasensystem $\text{H}_2\text{O}/\text{org. Lösungsmittel}$



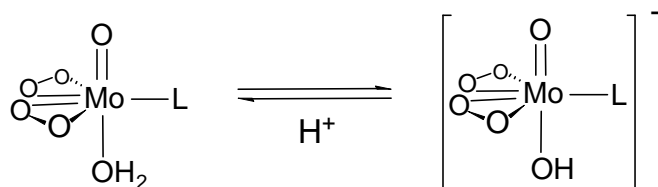
1.4.1. Neutrale Mimoun-Komplexe als Katalysatoren (Mo, W)

Beim Einsatz der Mimoun-Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) als Katalysatoren für die Olefinepoxidation unter Phasentransferbedingungen wird, unter Zuhilfenahme lipophiler Liganden, der Komplex in der organischen Phase gelöst. Verwendet man länger-kettige Alkylreste, verhält sich der Katalysator wie ein grenzflächenaktives Tensid. Der Sauerstofftransfer erfolgt, nachdem der Komplex in die organische Phase extrahiert wurde. Di Furia^[42] war der erste, der sich ein solches Katalysesystem zu eigen machte. Er verwendete alkylierte Pyridin-N-Oxide und stellte fest, daß sie als Liganden am Katalysatorfragment $[(\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2)]$ zu einer höheren Aktivität führen als HMPT-Derivate. Außerdem beobachtete er ein Anwachsen des Umsatzes mit zunehmender Lipophilie des Liganden (wachsender Kettenlänge am Liganden), was in der verbesserten Phasentransferaktivität dieser Ligandklasse begründet liegt.



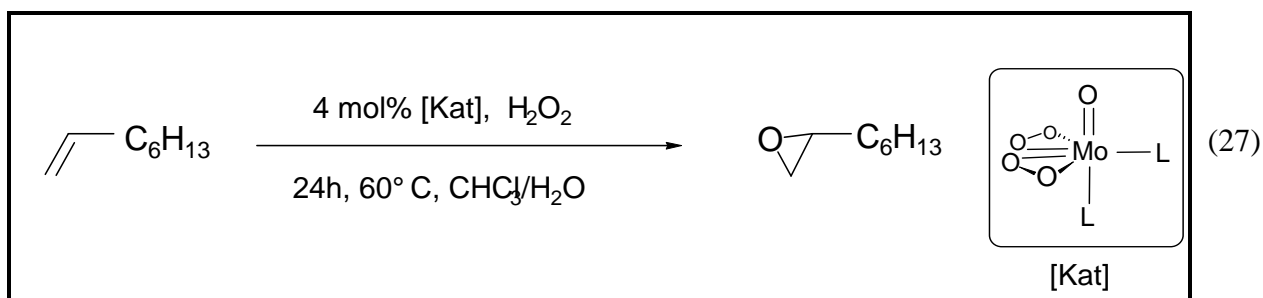
L	H ⁺ -Zusatz[mmol]	Umsatz [%]	Selektivität bzgl. Epoxid [%]
(Me ₂ N) ₃ P=O	0.6	14	86
((Bu ₄) ₂ N) ₃ P=O	0.6	21	91
Opy-4-(CH ₂) ₃ Ph	0.8	64	98
Opy-4-(CH ₂) ₃ Ph	2.5	80	27

Bei niedrigen pH-Werten steigt der Umsatz, da dann das folgende Gleichgewicht auf die linke Seite zum elektrophileren Peroxokomplex verschoben ist.



Allerdings begünstigen die niedrigen pH-Werte die Ringöffnung des entstandenen Epoxids, so daß man für eine Reaktivitätssteigerung eine Verminderung der Selektivität in Kauf nehmen muß.

Arbeiten im eigenen Arbeitskreis haben gezeigt, daß auch sehr gute Ergebnisse mit Trialkylelementoxidliganden OER₃ (E = N, P; R = C₈-C₁₈) erzielt werden können^[44,222,223].



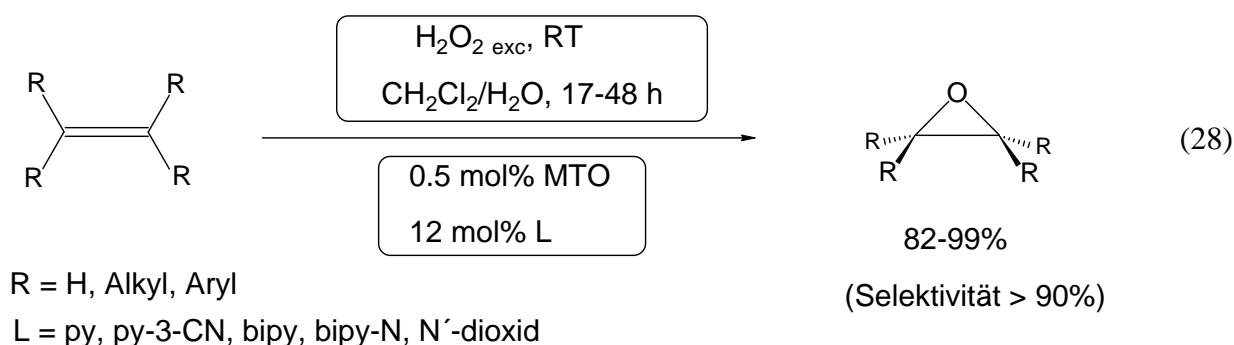
L	Umsatz [%]	Selektivität [%]
(C ₁₂ H ₂₅) ₃ P=O	14	>98
(C ₁₂ H ₂₅) ₃ N ⁺ P=O ⁻	75	>98

Beim Vergleich von Aminoxyden mit Phosphanoxyden erweisen sich die Komplexe mit den Aminoxydliganden als die aktiveren Katalysatoren.

1.4.2. Methyltrioxorhenium (MTO) als Epoxidationskatalysator

Das enorme Oxidationspotential des MTO/H₂O₂-Systems wurde zuerst von W.A. Herrmann für die Epoxidationskatalyse nutzbar gemacht^[109]. Das System zeichnet sich sowohl durch eine hohe Aktivität als auch durch eine relativ geringe Epoxidselektivität aus. Dabei brachte auch ein Umstieg von der Einphasenreaktion in ⁿBuOH hin zur Reaktionsführung im Zweiphasensystem (CH₂Cl₂/H₂O) keinen entscheidenden Fortschritt^[110].

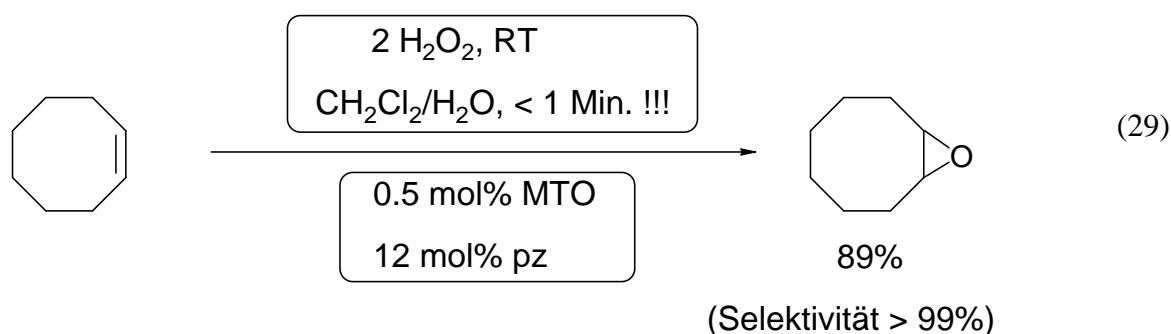
Der Durchbruch diesbezüglich gelang Sharpless 1997^[111-113]. Er fand heraus, daß bei Zugabe eines Überschusses an Pyridin bzw. an 3-Cyanopyridin die Epoxidation im Zweiphasensystem CH₂Cl₂/H₂O beschleunigt und die Ringöffnung des Epoxids zum Diol unterdrückt wird. Auch der Einsatz eines Überschusses Bipyridin oder eines leichten Überschusses Bipyridin-N,N'-dioxid wirkt sich diesbezüglich positiv aus (siehe Gl. 28)^[110,114].



Der Pyridinligand fördert auf vierfache Art und Weise die Reaktion^[115]:

1. Die Basizität des Liganden vermindert deutlich die Ringöffnung des Epoxids.
2. Durch die Bindung des Liganden an das aktive Komplexfragment [ReO(η²-O₂)₂(CH₃)] wird die Sauerstoffübertragung beschleunigt^[98]. Dies könnte an einer Schwächung der Re-(η²-O₂)-Bindung durch die Koordination des Pyridins liegen.
3. Die Koordination des Pyridins am MTO schwächt die [Re]=O-Bindung und beschleunigt so die Umsetzung mit H₂O₂ zur aktiven Spezies [ReO(η²-O₂)₂(CH₃)(py)].
4. MTO erfährt durch Pyridinliganden einen stabilisierenden Einfluß gegen seine Zersetzung.

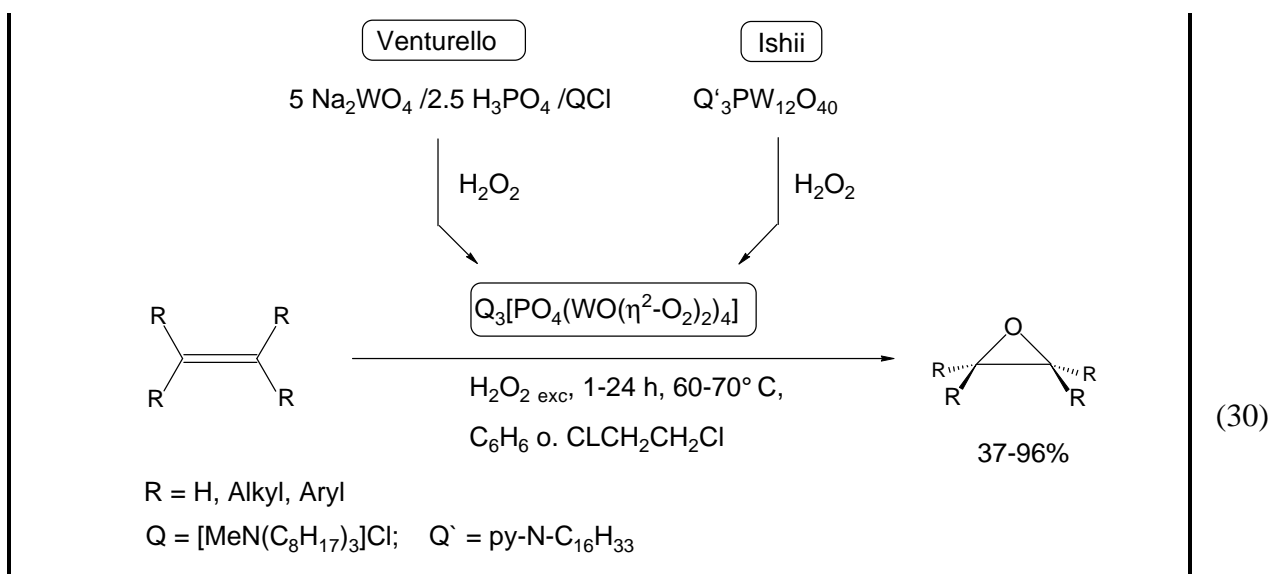
Der Nachteil des Pyridinliganden liegt in seiner rapiden Oxidation zum Pyridin-N-Oxid, welches die Reaktion inhibiert. Zwar wird das Pyridin-N-Oxid im Zweiphasensystem in die wäßrige Phase extrahiert. Da die Ligandoxidation aber weitaus schneller als die des Olefins ist, ist ein beträchtlicher Überschuß an Pyridin notwendig, um die Aktivität des Katalysators auf hohem Niveau zu halten^[116]. Dieses Problem umgingen Herrmann et al., indem sie das Pyridin durch das oxidationsunempfindlichere Pyrazol substituierten^[117]. Das Pyrazol geht, wie erwartet, unverändert aus der Reaktion hervor und der neue $[\text{ReO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{CH}_3)(\text{pz})]$ -Komplex verfügt über eine beträchtlich gesteigerte Aktivität bei gleichbleibend hoher Selektivität.



Sheldon et al. vermochten diese sehr hohe Aktivität noch einmal durch Austausch von CH_2Cl_2 mit $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ leicht zu steigern^[118]. Die guten Selektivitäten blieben dabei erhalten.

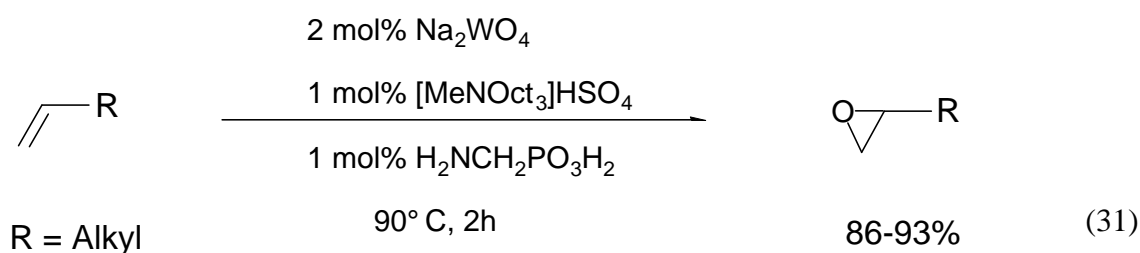
1.4.3. Polyoxometallate in der Epoxidationskatalyse

Polyoxometallate der Metalle Molybdän und Wolfram finden heute in der Chemie eine breite Anwendung^[119,120]. Auch als Katalysatoren von Oxidationen mit Hydroperoxid kommen sie verstärkt zum Einsatz. Die beiden wohl bekanntesten Oxidationssysteme sind dabei von Venturello et al.^[48] und Ishii et al.^[50] entwickelt worden. Venturello setzt als Katalysator $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{QCl}$ (Q = lipophiles Kation) ein, während Ishii Tricetylpyridiniumsalze von Phosphorpolyoxometallaten $[\text{py-N-C}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ verwendet. Beide arbeiten im Zweiphasensystem. Wie mannigfaltige Studien belegen konnten, ist die aktive Spezies beider Reaktionen trotz der unterschiedlichen Ausgangsmaterialien identisch^[88,121-123]. Es handelt sich in beiden Fällen um ein tetrameres Polyoxowolframat $[(\text{PO}_4)(\text{WO}(\eta^2\text{-O}_2)_2)_4]^{3-}$, das auch isoliert und direkt als Katalysator eingesetzt werden kann^[49].



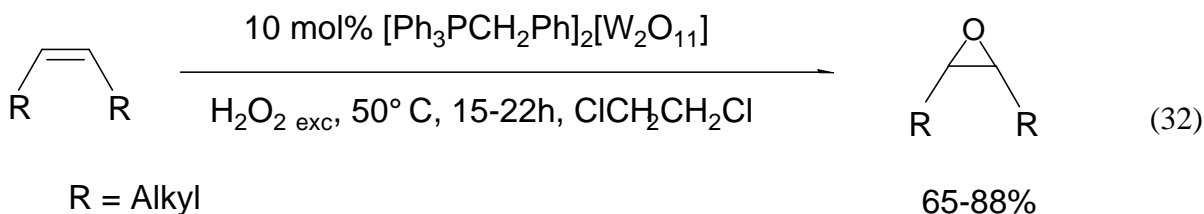
Die Molybdän-Analoga besitzen eine um den Faktor 100 geringere Aktivität^[50,123].

Im Gegensatz zur Katalyse mit Neutralkomplexen, in denen die Tensidliganden für den Phasentransfer des Katalysators verantwortlich sind, ist es in diesen Zweiphasensystemen die Aufgabe der zugesetzten lipophilen Kationen, die sich bildende inverse Emulsion (Wasser-in-Öl) zu stabilisieren, an deren Phasengrenze die Reaktion stattfindet^[124]. Die Beobachtung, daß die Wahl der Salze einen großen Einfluß auf die Katalyse hat, machten auch Noyori et al., als sie eine halogenfreie Katalysemethode entwickelten, die zudem ohne Lösungsmittel auskommt. Im Vergleich mit vielen anderen Salzen zeigt $[\text{MeN}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3]\text{HSO}_4$ die besten Ergebnisse^[125, 126].



Di- und trinucleare Heteropolyoxometallate $[\{\text{M}\}_2(\text{EO}_3\text{OH})]^{2-}$ und $[\{\text{M}\}_3(\text{EO}_4)]^{3-}$ ($\text{E} = \text{P, As}; \text{M} = \text{Mo, W}; \{\text{M}\} = \text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2$) wurden ebenfalls in der Epoxidationskatalyse getestet. Zufriedenstellende Ergebnisse erbrachten dabei lediglich die Wolframate^[88,122].

Neben den Heterometallaten eignen sich auch dinucleare Wolframate für die Olefinepoxidation. Allerdings ist deren Reaktivität nicht sonderlich hoch. Mimoun konnte für die Katalyse mit $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[(\text{WO}(\eta^2\text{-O}_2)_2)_2\text{O}]$ zeigen, daß keine Aktivitätsdifferenz bei Verwendung des isolierten bzw. des in situ erzeugten dinuclearen Wolframats entsteht^[46].

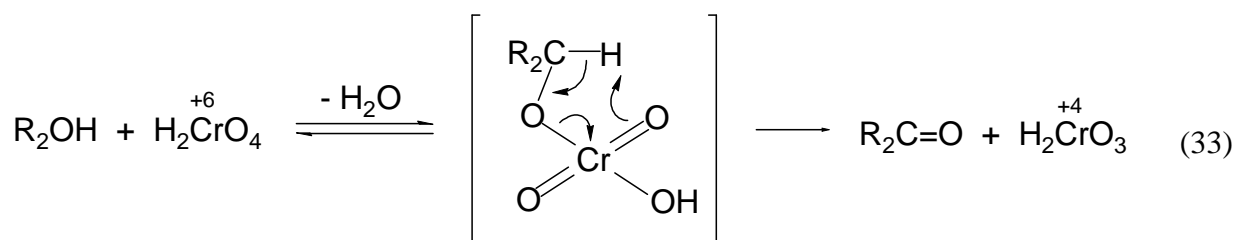


2. Katalytische Oxidation sekundärer Alkohole

Für die Oxidation sekundärer Alkohole zum Keton steht dem Chemiker eine große Auswahl an Oxidantien zur Verfügung. Die am weitesten verbreitete Methode dürfte die stöchiometrische Umsetzung der Alkohole mit Cr(VI)-Oxidantien wie dem „Jones“- oder dem „Corey“-Reagens sein^[127a]. Die katalytische Alkoholorxidation wird dagegen in den gängigen Lehrbüchern der organischen Chemie nur am Rande erwähnt. Bis heute trifft dies auch auf die d⁰-Metallkomplex-katalysierte Aktivierung von H₂O₂ in der Alkoholorxidation zu. In der Literatur wird lediglich die katalytische Oxidation sekundärer Alkohole behandelt. Die Oxidation primärer Alkohole wird außer Acht gelassen, da die dabei entstehenden Aldehyde sofort zur Carbonsäure oxidiert werden und somit die Betrachtung des ersten Oxidationsschritts erschwert wird.

2.1. Mechanistische Aspekte

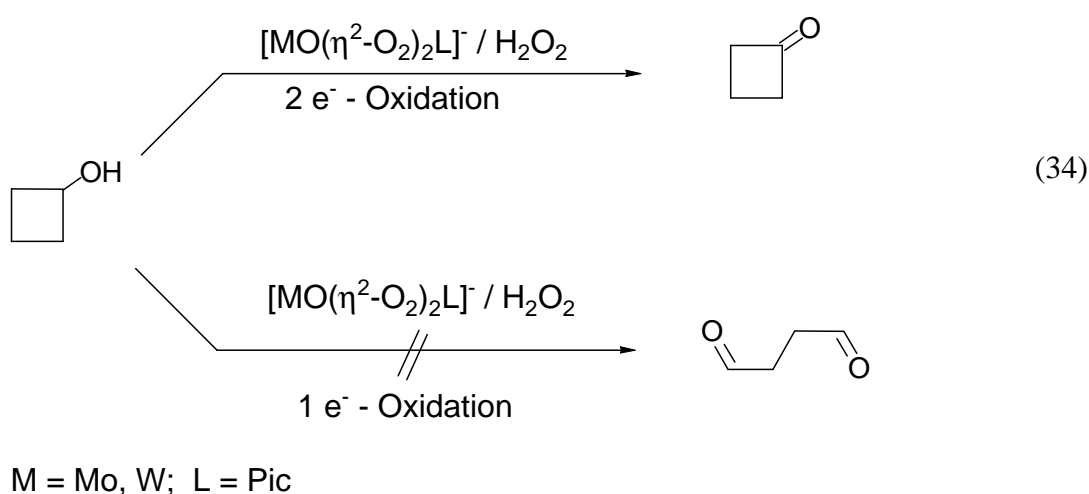
Allgemein gibt es auf dem Feld der Mechanismusaufklärung der Alkoholorxidation heute noch großen Nachholbedarf. Lediglich die Oxidation mit Chromsäure wurde diesbezüglich intensiv untersucht, so daß man einen allgemein akzeptierten Reaktionsablauf formulieren kann (siehe Gl. 33).



Im ersten Schritt der Reaktion erfolgt eine Koordination des Alkohols an das Chromatom und die Bildung eines Chromsäureesters. Danach kommt es zu einer β-H-Abstraktion durch die

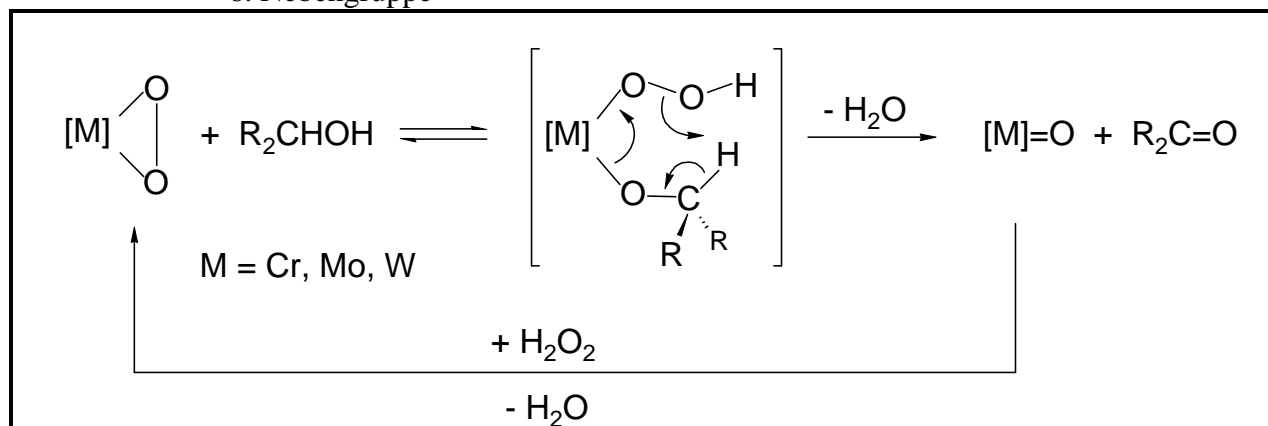
die Chrom(IV)säure. Diesen Mechanismus bestätigen auch neuere theoretische Untersuchungen^[129].

Doch wie verläuft die Oxidation im Falle von d^0 -Peroxokomplexen? Ist der oben beschriebene Mechanismus (Gl. 33) übertragbar oder spielen gar Radikale eine entscheidende Rolle? Arbeiten von Di Furia und Jacobsen mit anionischen Katalysatoren des Mimoun-Typs $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) schließen einen Radikalkettenmechanismus aus. Es konnte weder ein Einfluß von Radikalfängern auf die Reaktion beobachtet werden, noch wurde bei der Oxidation von Cyclobutanol die Bildung des offenkettigen 1,4-Butandials festgestellt, das bei einer radikalischen Ringspaltung gebildet werden würde. Als Produkt ließ sich nur Cyclobutanol nachweisen^[130,131].



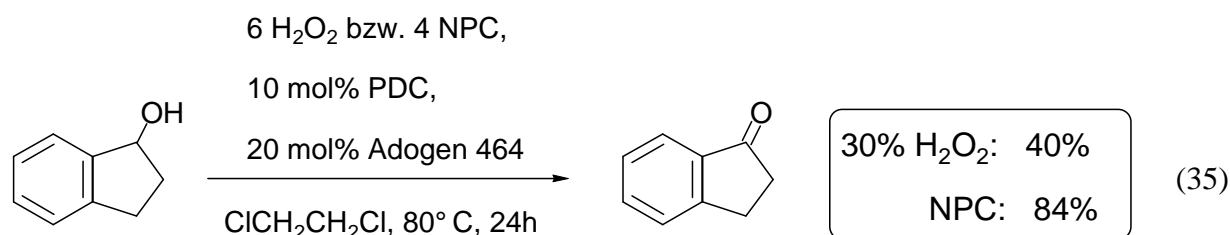
Kinetische Untersuchungen und ein zu beobachtender Aktivitätsverlust koordinativ abgesättigter oder neutraler Katalysatoren sprechen für die Bildung eines Alkoxykomplexes im ersten Schritt. In einem zweiten Schritt würde dann eine β -H-Abstraktion am Alkoxykohlenstoffatom die Bildung des Ketons einleiten. Diese Vermutung wird durch die Tatsache untermauert, daß eine Aktivitätssteigerung der Katalyse sowohl bei steigender Basizität des Katalysators als auch bei Basen-Zugabe erreicht wird. Durch beide Parameter wird zum einen der Alkohol deprotoniert (und damit die Koordination als Alkoholat begünstigt), zum anderen die Protonenabspaltung im Übergangszustand begünstigt. Desweiteren ergaben Experimente mit deuterierten Alkoholen (Cyclohexanol-1-d, 1-Phenylethanol-1-d) einen deutlichen Isotopeneffekt aus dem hervorgeht, daß die H-Abstraktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist^[130-133]. Damit ergibt sich folgender Mechanismus, der auch auf neutrale Oxodiperoxo-chrom-Verbindungen übertragen werden kann^[134]:

Schema 10: Vermutlicher Mechanismus der Alkoholoridation durch d⁰-Peroxo-säuren der 6. Nebengruppe

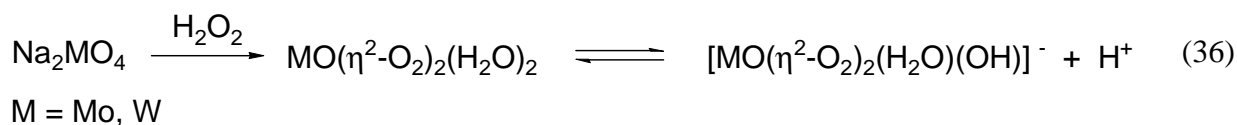


2.2. Mimoun-Komplexe als Katalysatoren (Cr, Mo, W)

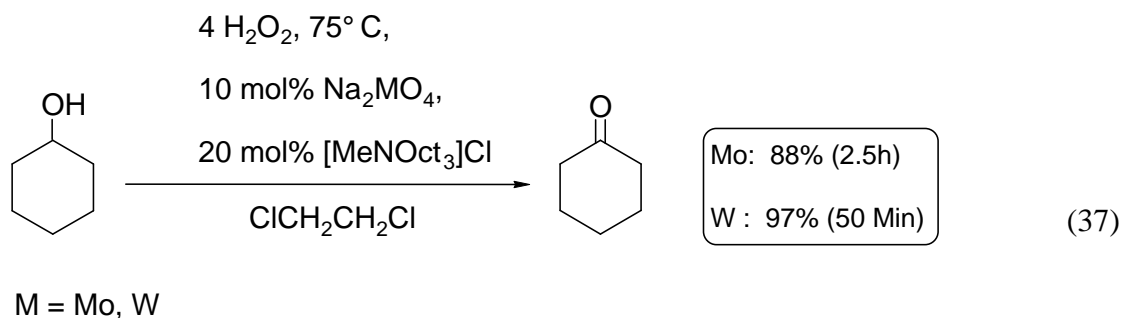
Als einziges Übergangsmetall der 6. Nebengruppe ist Chrom in der Lage, mit seinen neutralen Mimoun-Komplexen $[CrO(\eta^2-O_2)_2L]$ ($L = py, bipy$) H_2O_2 in ausreichendem Maße für die Alkoholoridation zu aktivieren^[135,136]. Diese Komplexe sind leicht aus CrO_3 oder Dichromat zugänglich und können isoliert eingesetzt^[137,138] oder in situ erzeugt werden. Muzart et al. setzten bei der Oxidation sekundärer Alkohole Pyridiniumdichromat (PDC) als Katalysator ein, welches unter H_2O_2 -Einfluß rasch zu $[CrO(\eta^2-O_2)_2py]$ reagiert. Entscheidend für den Erfolg der Katalyse ist die Verwendung eines geeigneten stöchiometrischen Oxidationsmittels. Der Einsatz des basischen „Natriumpercarbonats“ $Na_2CO_3 \cdot 1.5 H_2O_2$ (NPC) steigert die Aktivität gegenüber der Katalyse mit wäßriger 30%iger H_2O_2 -Lösung beträchtlich^[134].



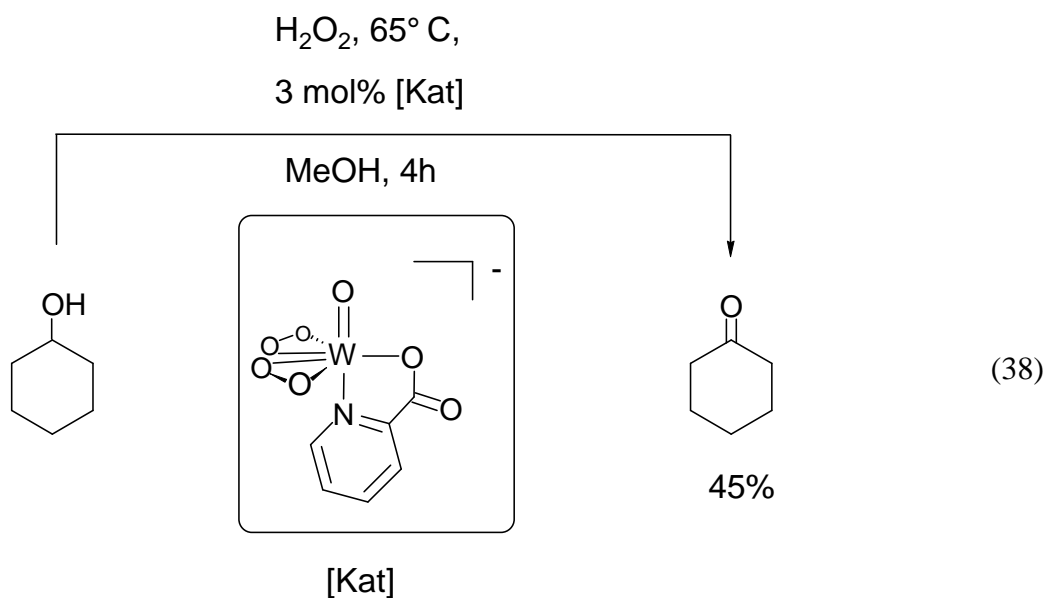
Zeigten die anionischen Mimoun-Komplexe des Molybdäns und des Wolframs bei der Olefinepoxidation nur geringes Katalysepotential, so ändert sich das bei der nucleophileren Alkoholoridation. Fängt man die anionische Spezies bei optimiertem pH-Wert durch lipophile Ammoniumsalze ab, lassen sich damit hydrophobe Alkohole im Zweiphasensystem 1,2-Dichlorethan/Wasser mit guten Ausbeuten oxidieren^[136].



Für Molybdän erzielt man bei pH 3.0, für Wolfram bei pH 1.4 die besten Ergebnisse. Im Vergleich zur Epoxidationskatalyse ändern sich jedoch die Reaktivitäten. Nun besitzen Wolframkomplexe eine höhere Aktivität als die entsprechenden Molybdänverbindungen.



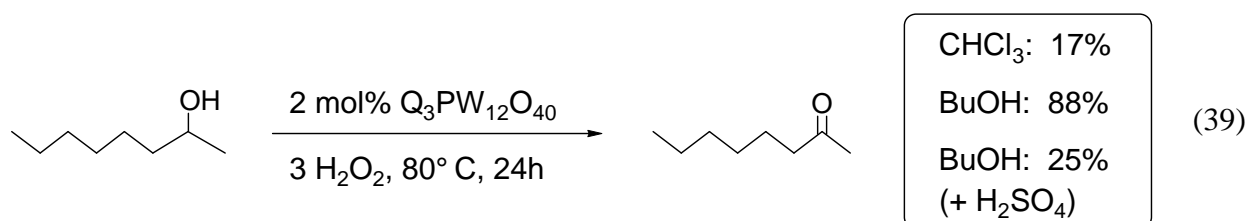
Isolierte Pyridincarboxylato-Komplexe $\text{Q}^+[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{pic})]^-$ wurden von Mares^[130] (M = W; Q = H) im Einphasensystem H₂O/MeOH und von Di Furia^[139] (Q = Me₃NC₁₆H₃₃; M = Mo) in Wasser eingesetzt.



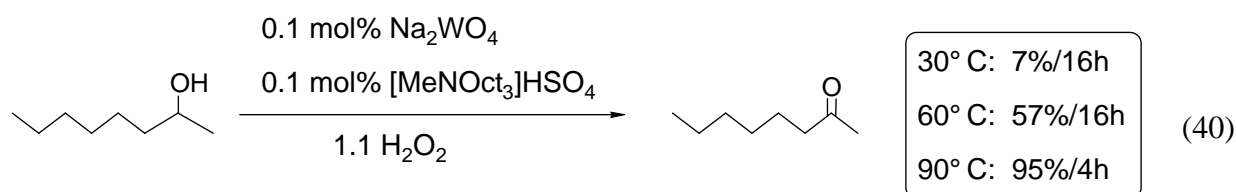
Die Oxidation des Methanols ist zwar vernachlässigbar gering, eine Koordination des Lösungsmittels könnte dennoch die Ursache für die etwas geringere Reaktivität sein, verglichen mit dem in Gleichung 37 vorgestellten System.

2.3. Polyoxometallat-katalysierte Oxidation von Alkoholen

Die monomeren d^0 -Metallperoxosäuren des Molybdäns und des Wolframs verkörpern in ihrer anionischen oder neutralen Form ausschließlich gute Epoxidations- oder aber gute Alkoholorxidations-Katalysatoren. Beide Funktionen erfüllen die Polyoxoperoxometallate. Die ausgezeichneten Epoxidationssysteme von Ishii und Noyori finden sich auch in der katalytischen Oxidation sekundärer Alkohole wieder. Ishii konnte die Reaktivität seines Katalysators deutlich steigern, indem er mit BuOH ein neues Lösungsmittel einsetzte und somit im Einphasensystem arbeitete. Er beobachtete auch, daß die Zugabe von Schwefelsäure die Reaktion inhibiert^[140].



Bei Versuchen, die Anwendung seines Katalysatorsystems auf die Oxidation sekundärer Alkohole auszudehnen, stellte Noyori fest, daß er vom erfolgreichen Epoxidationssystem lediglich das Phosphorsäure-Additiv weglassen mußte, um die Alkoholorxidation enorm zu beschleunigen^[141]. Der einzige Nachteil seiner Oxidationsmethode besteht in den relativ hohen Reaktionstemperaturen.



Für 2-Octanol läßt sich bei optimierten Bedingungen eine Turnover-Number (TON) von 77 700 erreichen. Die Oxidation von 1-Phenylethanol vollzieht sich gar mit einer TON von 179 000! Die Selektivität der Katalyse ist so hoch, daß auch allylische Alkohole in guten Ausbeuten zu den jeweiligen α,β -ungesättigten Ketonen oxidiert werden können. So erhält man bei der Umsetzung von 1-Dodecen-3-ol das gewünschte Keton in einer Ausbeute von 80%. Das Epoxid bildet sich als Nebenprodukt zu 14%^[141].

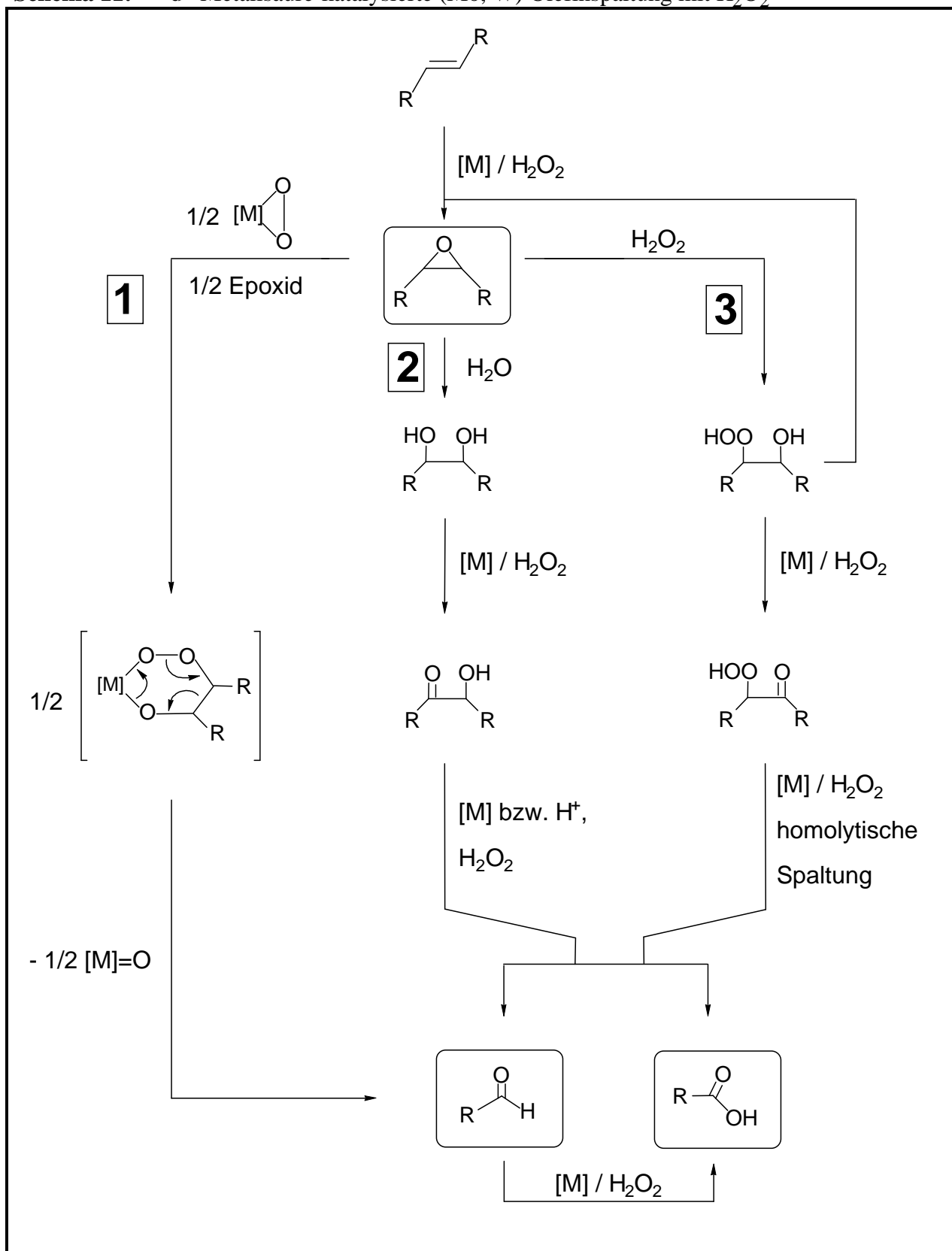
Molybdänpolyoxometallate lassen sich ebenfalls durch Basenzugabe und Reaktionsführung in homogener Phase (THF als Lösungsmittel) für die H₂O₂-aktivierte Alkoholorxidation gewinnen^[132]. Die Reaktivität kann sich aber nicht mit der des Noyori-Systems messen.

2. Das Epoxid wird zum Diol hydrolysiert und anschließend Metall-katalysiert zum α -Keton oxidiert. Die sich anschließende oxidative Spaltung des Ketols durch H_2O_2 kann Metall-

vermutlich durch die Bildung des Perhydrats der Carbonyl-Funktion. Bei der Spaltung des α -Ketols werden ein Äquivalent Carbonsäure und ein Äquivalent Aldehyd frei. Letzteres wird weiter zur Säure umgesetzt^[144-146].

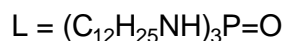
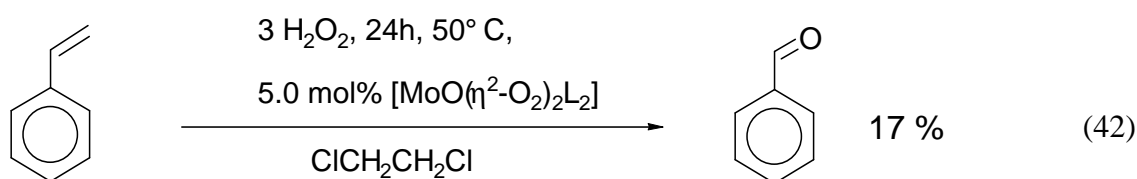
3. Venturello et al.^[146] konnten nachweisen, daß cyclische und arylsubstituierte Epoxide wie unter Punkt zwei beschrieben reagieren, langkettige Alkylepoxide jedoch überwiegend einen anderen Reaktionsweg einschlagen. Letztere werden perhydrolysiert^[146-149]. Die daraus resultierenden β -Hydroperoxy-Alkohole sind ebenfalls in der Lage, Olefine d⁰-Metall-katalysiert zu epoxidieren^[150]. Wie die Diole werden auch sie zu den α -Perhydroxy-Carbonylverbindungen oxidiert. Die darauf folgende thermische bzw. metallinduzierte Zersetzung verläuft homolytisch^[94,146] (eingeleitet durch Spaltung der Hydroperoxo-Funktion) und produziert hauptsächlich Aldehyd und Carbonsäure. Der Aldehyd läßt sich wiederum problemlos zur Carbonsäure oxidieren. Venturello war es möglich, diesen Mechanismus sowohl für die cyclischen als auch für die offenkettigen Olefine durch Isolierung aller Zwischenprodukte, vom Epoxid bis zum Aldehyd, eindeutig zu belegen^[146]. Der Katalysator hat während der Reaktion verschiedene Aufgaben zu erfüllen. So aktiviert er H₂O₂ für die Epoxid-, Alkohol- und Aldehydoxidation. Desweiteren induziert er die homolytische Zersetzung des α -Hydroperoxy-Ketons und ermöglicht als Brönsted-Säure die nucleophile Hydrolyse bzw. Perhydrolyse des Oxirans.

Schema 11: d^0 -Metallsäure-katalysierte (Mo, W) Olefinspaltung mit H_2O_2

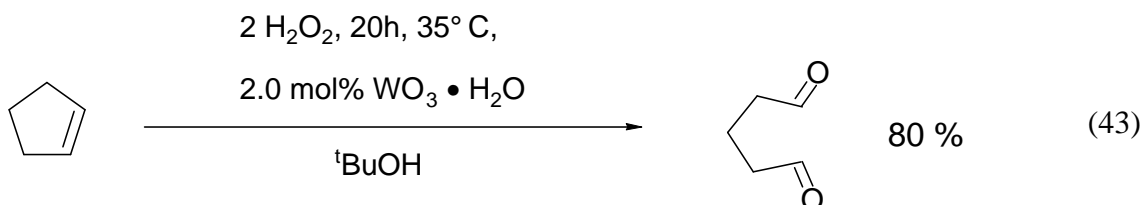


3.2. Mimoun-Komplexe in der katalytischen oxidativen Olefinspaltung (Mo, W)

Die oxidative Olefinspaltung durch Mimoun-Katalysatoren im Zweiphasensystem Dichlor-ethan/ H_2O unter Bildung der jeweiligen Ketone bzw. Aldehyde gelang erstmalig Di Furia^[151]. Als phasentransferaktive Liganden benutzt er Aminoxid- und Phosphanoxidderivate. Der pH-Wert der wäßrigen Phase wird mit Schwefelsäure auf pH 1.1 gesenkt, um die Ringöffnung des Oxirans zu gewährleisten.

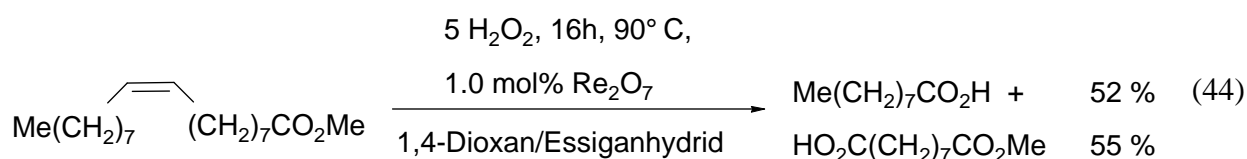


Im Einphasensystem mit $t\text{BuOH}$ als Lösungsmittel bringt auch ligandfreies $\text{WO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ gute Aldehydausbeuten.



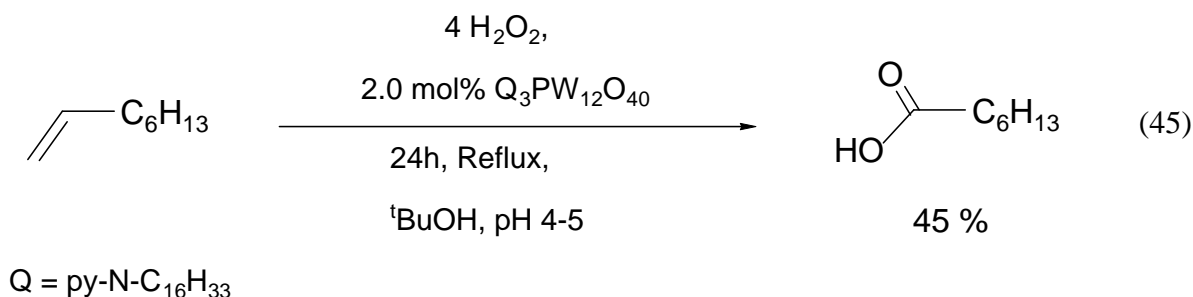
Mit steigender Reaktionstemperatur sinkt die Ausbeute an Glutaraldehyd und der Anteil an Diol und Glutarsäure steigt^[143].

Mit Dirheniumheptoxid kann ein weiteres d^0 -Metalloxid in der Einphasenkatalyse eingesetzt werden. Unter Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid, das als wasserentziehende Komponente wirkt, werden Fettsäuren in guten Ausbeuten gespalten^[152].



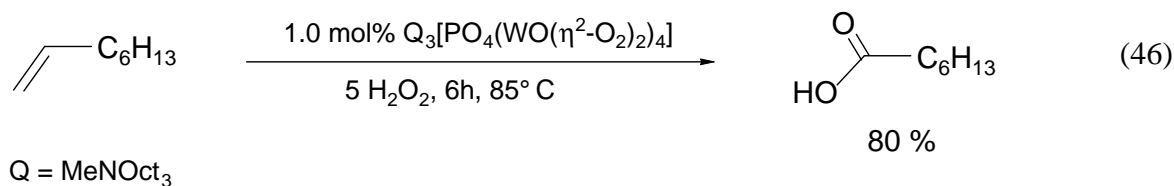
3.3. Polyoxometallate als Katalysatoren in der Olefinspaltung

Die Polyoxometallate von Ishii und Venturello sind nicht nur in der Lage, Olefine zu epoxidieren, sie vermögen auch die Reaktion bis zur C=C-Spaltung und letztlich bis zur Bildung der Carbonsäuren voranzutreiben. Mit dem „Ishii“-Katalysator gelingt die Oxidation als Einphasenreaktion mit $t\text{BuOH}$ als Lösungsmittel. Cyclische und langkettige Olefine lassen sich in akzeptablen Ausbeuten spalten. Das pH-Optimum der Katalyse liegt bei 4-5[50,153,154].

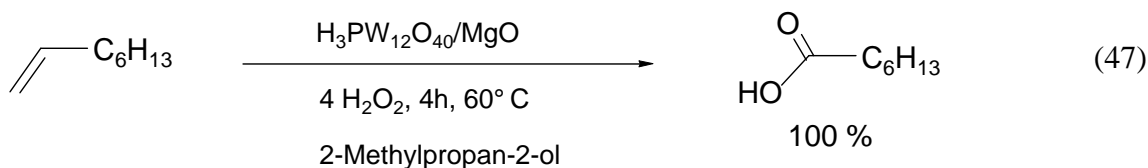


Die entsprechende Reaktion mit Q₃PMo₁₂O₄₀ verläuft deutlich schlechter. Auch durch einen Lösungsmittelwechsel zum CHCl₃ (Zweiphasensystem) lassen sich die Ausbeuten nicht verbessern.

Die Ergebnisse werden deutlich gesteigert, wenn man statt der Polyoxometallate das isolierte, aktive Peroxometallat Q₃[PO₄(WO(η²-O₂)₂)₄] (Q = MeNOct₃) direkt einsetzt und gänzlich auf Lösungsmittel verzichtet[146].



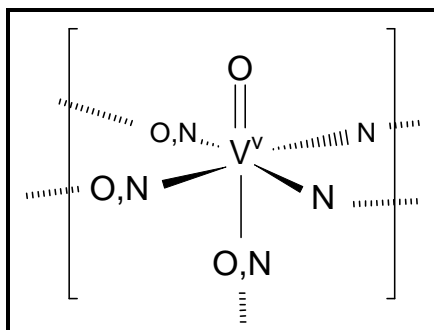
Eine Heterogenisierung der „Ishii“-Polyoxometallate durch Calcinierung mit Aluminium- oder Magnesiumoxid bringt einen hochreaktiven Katalysator hervor. Dieser erlaubt einen hohen Umsatz von Olefinen zu den entsprechenden Carbonsäuren unter moderaten Bedingungen. Als Lösungsmittel dient 2-Methylpropan-2-ol[144].



Lediglich das sehr schwer zu spaltende Cycloocten macht eine Ausnahme. Es verharrt auf der Stufe des Epoxids und läßt sich nur in geringem Maße zur Korksäure spalten (7% Korksäure). Das „Ausbluten“ des Katalysators ist vernachlässigbar gering, so daß nach 4 Katalysezyklen noch kein Aktivitätsverlust festzustellen ist.

4. Katalytische Haloperoxidation organischer Verbindungen

Mit der Isolierung einer Vanadiumbromperoxidase aus einer Meeresalge „Marine Macroalgae“ Anfang der neunziger Jahre begann eine neue Ära auf dem Gebiet der katalysierten Haloperoxidation. Dieses Enzym vermag unter milden Bedingungen organische Substrate mittels Bromid und H_2O_2 zu bromieren. Das aktive Zentrum dieses natürlichen Biokatalysators trägt dabei eine $[\text{d}^0\text{-V=O}]$ -Einheit. Die Natur der restlichen Liganden des leicht verzerrten Vanadium-Oktaeders, ist bis heute noch nicht völlig verstanden. Sicher ist, daß sich in äquatorialer Position noch zwei Stickstoffdonoren befinden. Von den übrigen drei Oktaederstellen ist nur bekannt, daß sie mit sauerstoff- oder stickstoffbindenden Liganden besetzt sind^[32,155].

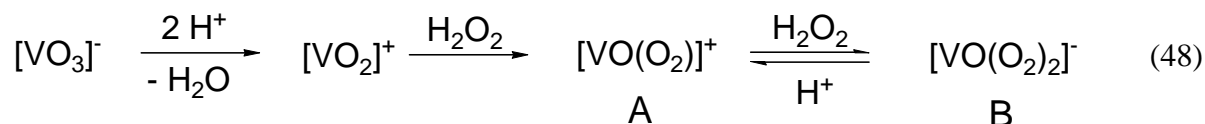


Angeichts der Isolierung dieses Enzyms stellt sich die Frage, ob nicht auch andere d^0 -Oxo-Spezies d-elektronenarmer Übergangsmetalle in Verbindung mit H_2O_2 Haloperoxidase-

Haloperoxidation mit diesen d⁰-Katalysatoren ein radikalischer Mechanismus auszuschließen ist. Das gleiche trifft auf enzymatische Halogenierungen zu. Es gilt als gesichert, daß das Halogenid nach seiner Oxidation elektrophil auf das Substrat übertragen wird^[36,41,155].

4.1. Aktive Spezies der Vanadium-katalysierten Haloperoxidation

Löst man Vanadat in wäßrigem H₂O₂, so bildet sich ein Gleichgewicht zwischen einer Monoperoxo- und Diperoxo-Spezies aus^[36,156,157].



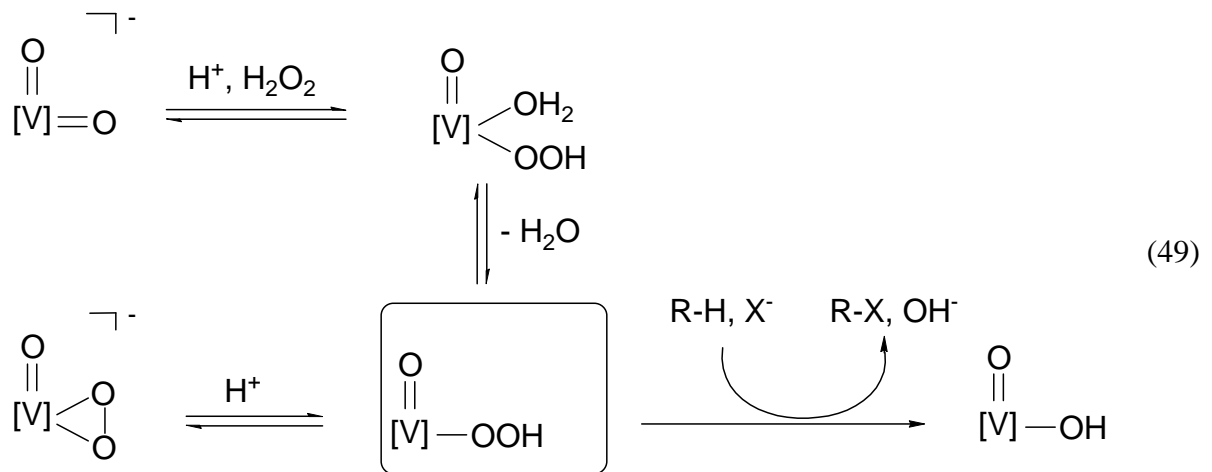
Je niedriger der pH-Wert (pH 1-2) und die H₂O₂-Konzentration, desto höher ist die Konzentration des Monoperoxokomplexes. Bei höheren pH-Werten überwiegt der Anteil der Diperoxospezies. Letztlich ist ab pH ≥ 2 die Monoperoxospezies nicht mehr existent^[158].

Mehrere Untersuchungen ergaben nun, daß die Katalyse mit Vanadiumperoxoverbindungen stark pH-Wert-abhängig ist. Bei nur leicht sauren Bedingungen findet keine Reaktion statt. Somit kann der Diperoxokomplex nicht der Katalysator sein. Senkt man den pH-Wert auf 1-2 und ermöglicht so die Bildung von [VO(O₂)]⁺ **A**, registriert man katalytische Aktivität. Allerdings erkannten Butler et al. durch kinetische und NMR-spektroskopische Experimente, daß die Katalyse auch bei pH 1-2 von der Konzentration des [VO(η²-O₂)₂]⁻ **B** abhängig ist. Weiterhin beobachteten sie im ⁵¹V-NMR-Spektrum das Auftreten einer dinuclearen Spezies [(VO)₂(O₂)₃]. Diese sollte laut Butler mit den beiden Peroxokomplexen **A** und **B** im Gleichgewicht stehen und die eigentlich aktive Spezies für die Halogenoxidation sein^[159]. Gleichfalls postulieren Ravishankar und Ramasarma einen zweikernigen Übergangszustand [OVO-OV(O₂)]³⁺^[36,160] bei der katalytischen Bromperoxidation mittels K[VO(η²-O₂)₂(H₂O)].

Auf der anderen Seite konnte Pecoraro anhand anionischer und neutraler Vanadiumdioxo-Komplexe [LVO₂] mit vierzähligen Liganden (L = heida, bpg, pmida, ada) zeigen, daß auch der Reaktionsweg über eine aktive, mononucleare Peroxozwischenstufe offensteht. Diese Dioxoverbindungen reagieren in saurer H₂O₂-Lösung zu den entsprechenden Peroxokomplexen, welche in der Haloperoxidation ihr katalytisches Potential entfalten.

nicht auf. Die Zugabe von Säure ist unerlässlich, da sie die Entstehung des Peroxokomplexes beschleunigt und den Komplex durch Protonierung der Peroxo-Funktion für die Katalyse aktiviert.

Nach Pecoraro ist demnach ein Hydroperoxokomplex die katalytisch aktive Spezies^[161,162].



4.2. Aktive Spezies bei der Molybdän- bzw. Wolfram-katalysierten Haloperoxidation

Aus verschiedenen Studien der Haloperoxidation mittels Peroxokomplexen der 6. Nebengruppe (Mo, W) geht hervor, daß der Katalysator umso aktiver ist, je schwächer die O-O-Bindung seiner Peroxo-Funktion ist. Dieser Schluß kann aus der Korrelation der IR-, ¹⁷O-NMR- und UV/VIS-Daten mit den Katalyseergebnissen verschiedenster d⁰-Peroxokomplexe gezogen werden^[41,163,164]. Danach gilt:

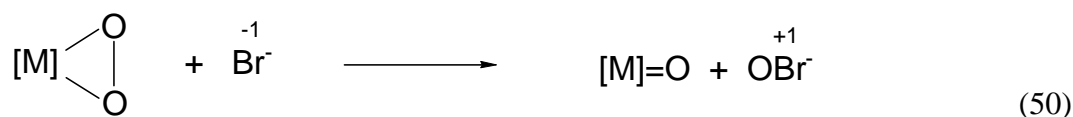
Aktivität: Diperoxokomplex >> Monoperoxokomplex

Metallzentrum: W(VI) > Mo(VI)

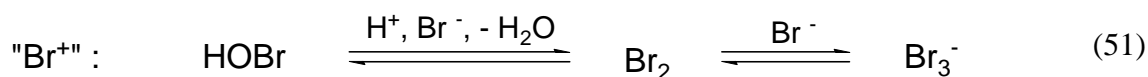
Da die Diperoxokomplexe des Molybdäns und des Wolframs über den pH-Bereich 0-7 in Lösung vorliegen, ist es möglich, die Katalyse mit diesen Metallsäuren auch in schwach sauren Systemen durchzuführen^[53].

4.3. Mögliche Reaktionsmechanismen der d⁰-Metallkomplex-katalysierten Bromperoxidation

Stark vereinfacht läßt sich die Bromidoxidation durch aktivierte d⁰-Peroxokomplexe (V(V), Mo(VI), W(VI)) folgendermaßen darstellen:



Das Hypobromid dient als Quelle für das in freier Form nicht existente Bromoniumion „Br⁺“. Es unterliegt folgendem Gleichgewicht^[41,165]:

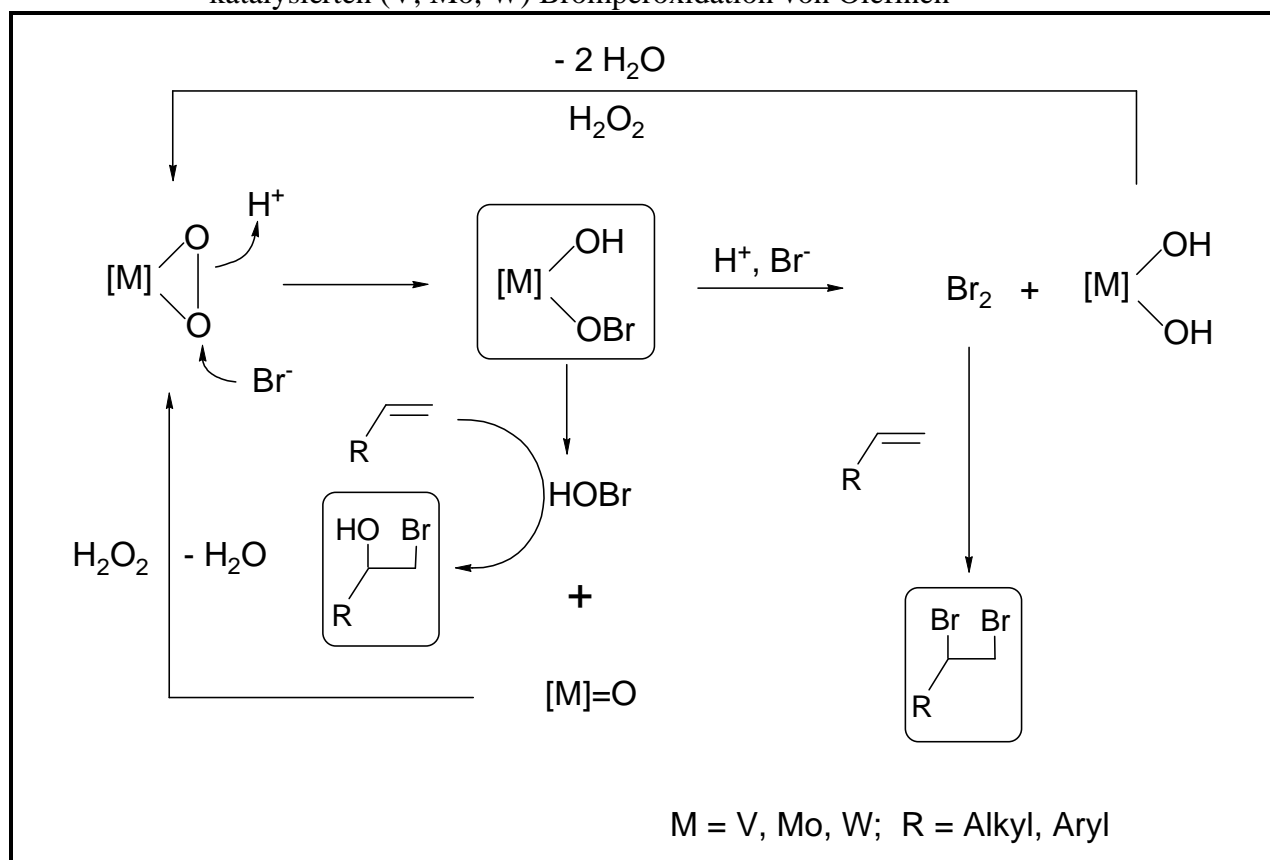


Doch wie verläuft der erste Schritt dieser Oxidation? Dem angreifenden Bromid stehen zwei Möglichkeiten offen: entweder die Koordination an das Metallzentrum und die anschließende Oxidation oder der direkte Angriff an die Peroxo-Funktion des Katalysators, woraufhin die Freisetzung von Hypobromid erfolgt.

In der Literatur wird die zweite Interpretationsvariante bevorzugt^[156], für die Di Furia und Conte deutliche Hinweise fanden^[38,39]. Sie führten die katalysierte Bromperoxidation (Katalysator: V(V), Mo(VI), W(VI)) von Olefinen im Zweiphasensystem CH₂Cl₂/H₂O durch und erhielten als Produkte das entsprechende Dibromid und Bromhydrin. Während die Bildung des Dibromids durch Addition von Br₂ an das Olefin in der organischen Phase einfach zu erklären ist, stößt man bei Versuchen, sich den Syntheseweg des Bromhydrins zu vergegenwärtigen, zunächst auf einige Schwierigkeiten. Di Furia et al. konnten ausschließen, daß das Bromhydrin durch Hydrolyse des Dibromids oder des Epoxids entsteht. Desweiteren schied auch die Addition von Hypobromid (aus Gl. 51) an die Olefindoppelbindung aus, da Hypobromid unter den gewählten Katalysebedingungen nicht existent ist (pH << 7). Die

die Peroxogruppe des Katalysators angreift und so ein Hypobromidkomplex gebildet wird. Ab-initio-Rechnungen bestätigen, daß die Existenz dieser Zwischenstufe möglich ist^[37]. Berücksichtigt man zudem den positiven Einfluß von H^+ auf die Katalyse^[166], so läßt sich folgender Mechanismus formulieren:

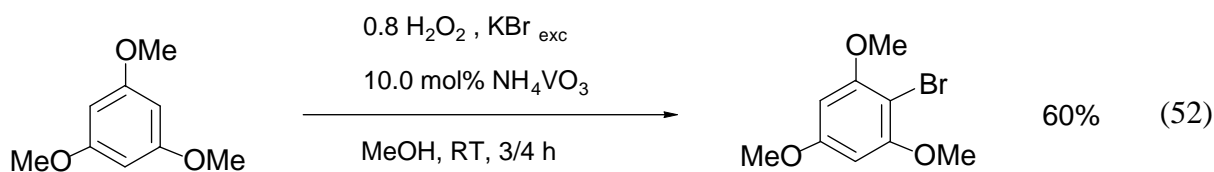
Schema 12: Diskutierter Reaktionsmechanismus der durch d^0 -Peroxokomplexe katalysierten (V, Mo, W) Bromperoxidation von Olefinen



4.4. Vanadium-katalysierte Bromperoxidation

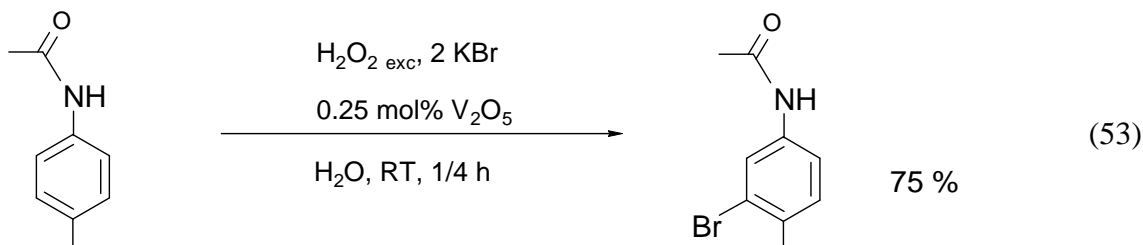
Die pH-sensible Vanadiumperoxidase katalysiert die Bromperoxidation unter milden Bedingungen bei pH 5-7. Ein Absenken des pH-Wertes unter 4 inaktiviert die enzymatische Reaktion^[31,155]. Im Gegensatz dazu erfahren Vanadat- und V_2O_5 -Katalysen eine dramatische Aktivitätssteigerung im stark sauren Bereich. Während bei pH 5 noch 24 h nötig sind, um Trimethoxybenzol mit einem Umsatz von 90% zu bromieren^[167], gelingt bei pH 1

2 schon der 60%ige Umsatz nach 45 Minuten^[168]. Als Reaktionsmedium dient dabei eine MeOH/H₂O-Lösung.

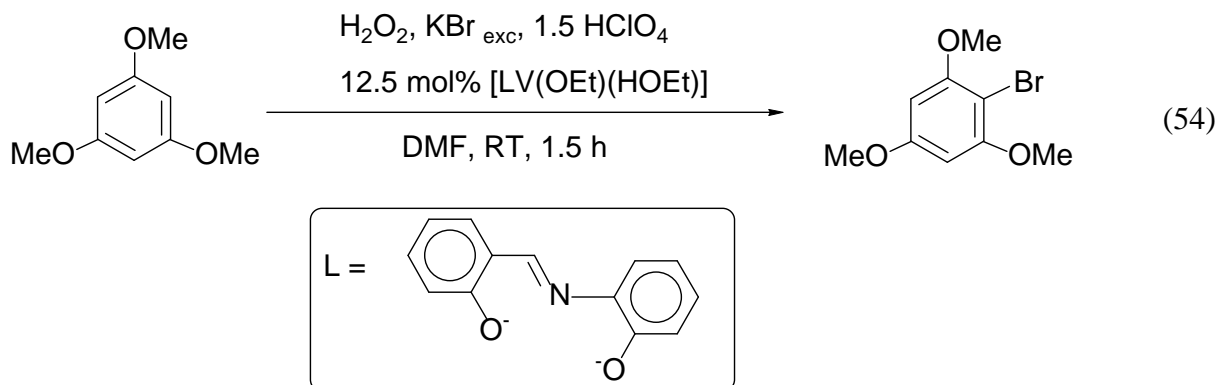


Im Falle eines H₂O₂-Überschusses ist die Mehrfachbromierung des Substrats beobachtbar und die Selektivität der Reaktion sinkt deutlich.

Bhattacharjee konnte zeigen, daß auch in einfacher wäßriger Suspension die Bromierung N-acylierter Aniline zufriedenstellend verläuft^[169].

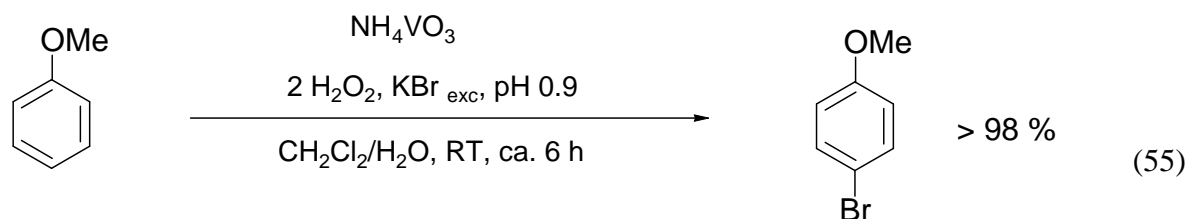


Auch der Einsatz sechsfach-kordinierter Vanadiumkomplexe, in Anlehnung an das in der Vanadiumperoxidase ebenfalls sechsfach-kordinierte aktive Vanadiumzentrum, ist möglich. Butler et al.^[165] beobachteten bei Arbeiten an einem solchen Komplex den vollständigen Umsatz von Trimethoxybenzol zu 1,3,5-Trimethoxy-2-brombenzol, bezogen auf das eingesetzte H₂O₂. Dieses Ergebnis war wiederum nur bei sehr niedrigen pH-Werten erreichbar.



Wechselt man die Katalysebedingungen und arbeitet im Zweiphasensystem CH₂Cl₂/H₂O, so ist es möglich, die H₂O₂-Zersetzung, die man im Einphasensystem als Nebenreaktion nur durch Verwendung eines H₂O₂-Unterschusses zum großen Teil verhindern kann, weitestgehend zurückzudrängen^[35.37.38]. Der vollständige Umsatz organischer Substrate bei

hoher Effizienz des H_2O_2 -Verbrauchs und relativ einfacher Produktaufarbeitung ist unter diesen Bedingungen realisiert.



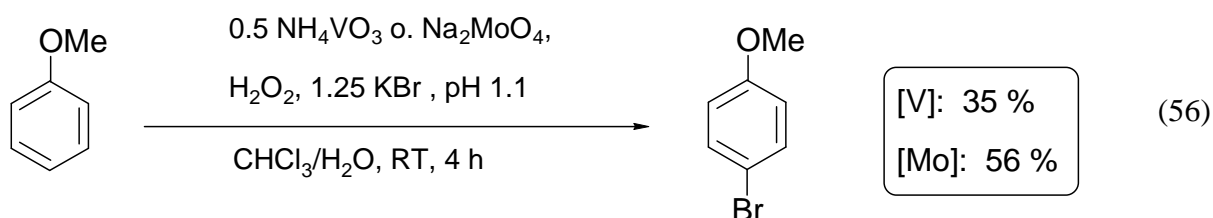
4.5. Molybdän- und Wolfram-katalysierte Bromperoxidation

Wie Vanadat zeigen auch Molybdat und Wolframat katalytische Aktivität. Experimente in Wasser offenbarten auch in diesen Fällen eine markante pH-Abhängigkeit. Mit sinkendem pH-Wert steigt bei diesen Katalysatoren ebenfalls die Aktivität^[40,41,170].

Reaktivitätsstudien von Butler und Meister ergaben für die Metallate folgende Reihenfolge in der Bromperoxidation von Trimethoxybenzol^[41]:



Diese Aktivitätsreihe läßt sich auch auf die katalytische Bromierung von Methoxybenzol im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ übertragen. Allerdings wird von den Autoren angezweifelt, daß dies generell für alle Substrate gilt^[39].



IV. Diskussion der Ergebnisse

A. Darstellung der Liganden

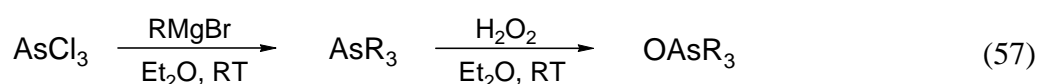
Neben dem Metallzentrum des Katalysators und dessen Oxidationsstufe ist die Auswahl eines geeigneten Liganden von entscheidender Bedeutung für eine effektive H₂O₂-Aktivierung im Zweiphasensystem CHCl₃/H₂O. Der Ligand muß dabei mehrere Voraussetzungen erfüllen:

- Das σ -Donorvermögen des Liganden darf die Aktivität des Metallzentrums nicht allzu stark herabsetzen.
- Die Lipophilie und das Donorvermögen des Liganden müssen die Phasentransferkatalyse hinreichend unterstützen.
- Eine ausreichende Stabilität des Liganden gegenüber den stark oxidativen Reaktionsbedingungen muß gewährleistet sein, um eine hohe Lebensdauer des Katalysators zu ermöglichen.

In Anlehnung an Untersuchungen in der eigenen Gruppe^[43,44,171,222,223] wurden im Rahmen dieser Arbeit neue Trialkylelementoxide des Arsens und Antimons synthetisiert, um deren Eignung als Katalysatorliganden zu testen.

1. Liganden des Typs OAsR₃; L1, L2

Zunächst wird das Arsan R₃As (R = ⁿDodec **L1**, ⁿHexadec **L2**) aus AsCl₃ durch Reaktion mit dem jeweiligen Grignard-Reagens synthetisiert^[174]. Bei der Umsetzung von AsR₃ mit zwei Äquivalenten H₂O₂ in Diethylether erhält man OAsR₃ in 89 bzw. 91%iger Ausbeute. Die Reinigung des Liganden erfolgt durch Umkristallisieren aus Acetonitril.

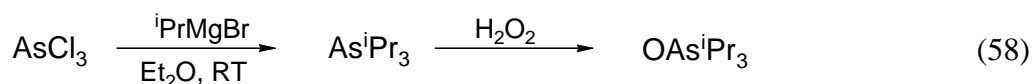


L1 und **L2** sind farblose, amorphe Feststoffe, die in allen unpolaren organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist elementaranalytisch abgesichert. Im IR-Spektrum findet sich bei 866 (**L1**) bzw. 864 cm⁻¹ (**L2**) eine starke Absorptionsbande der Valenzschwingung $\nu(\text{As}=\text{O})$ ^[74]. Die Signale der α - bzw. β -Methylengruppen sind in den NMR-Spektren (¹H, ¹³C) am stärksten tieffeldverschoben. Am weitesten hochfeldverschoben

Spektrum ein Triplett liefern. Die übrigen CH₂-Gruppen erscheinen im ¹³C-NMR-Spektrum dazwischen als Gruppe entstehender Signale, im ¹H-NMR-Spektrum als breites, unaufgelöstes Signal.

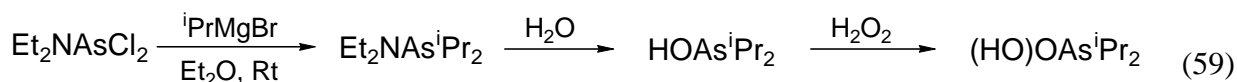
2. OAsⁱPr₃ (**L3**) und (HO)OAsⁱPr₂ (**L4**)

Für die Herstellung von **L3** geht man ebenfalls von AsCl₃ und dem entsprechenden Grignard-Reagens aus. Nach der Hydrolyse der Reaktionslösung befindet sich das Hydrochlorid des Arsans in der wäßrigen Phase, die weiter aufgearbeitet und mit H₂O₂ versetzt wird. Das Arsanoxid gewinnt man nach dem Eindampfen der Lösung durch fraktionierende Sublimation.



L3 ist ein farbloser, kristalliner, hygroskopischer Feststoff, der sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser gut löslich ist. Die Zusammensetzung wurde elementaranalytisch verifiziert. Die charakteristische ν(As=O)-Bande läßt sich im IR-Spektrum bei 875 cm⁻¹ beobachten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die zwei für die Isopropylgruppe typischen Signale. Das Signal der Methylgruppen liegt als Dublett vor und weist eine chemische Verschiebung von 1.25 ppm auf. Das Multipllett der Methylengruppe ist stärker tieffeldverschoben und findet sich bei 2.37 ppm im erwarteten Bereich wieder.

Um eine Überalkylierung bei der Synthese von (HO)OAsⁱPr₂ (**L4**) zu vermeiden, wird anstelle des Arsentrichlorids Et₂NAsCl₂ eingesetzt und mit ⁱPrMgBr umgesetzt. Nach der Hydrolyse der Reaktionslösung mit kaltgesättigter NH₄Cl-Lösung wird die organische Phase verworfen und der wäßrigen Phase H₂O₂ zugegeben. Die gewünschte Arsinsäure bildet sich augenblicklich.

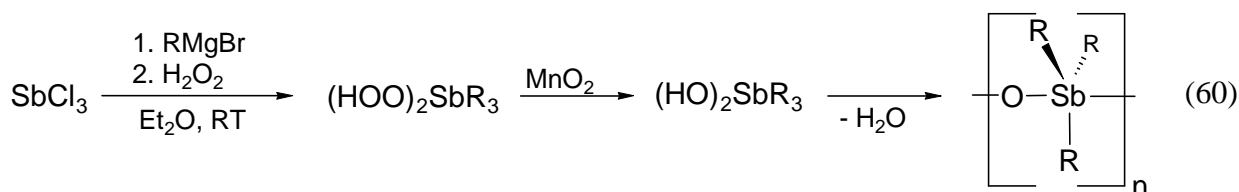


L4 ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der hervorragend wasserlöslich ist. Im IR-Spektrum findet sich zusätzlich zur Valenzschwingung ν(As=O) bei 861 cm⁻¹ auch eine starke Absorptionsbande bei 755 cm⁻¹, die der Valenzschwingung ν(As-O) zugewiesen werden kann. Vergleicht man **L4** mit **L3**, so bewirkt die Einführung der stark elektronenziehenden

OH-Gruppe am Arsen eine deutliche Tieffeldverschiebung der Isopropyl-Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Das Methyl-Dublett ist um 0.22 ppm verschoben und liegt bei 1.47 ppm. Gravierender ist die Auswirkung der OH-Funktion auf das Signal der Methylengruppe. Die chemische Verschiebung beträgt nun 3.48 ppm und hat somit zum entsprechenden **L3**-Signal eine Tieffeldverschiebung von 1.11 ppm erfahren.

3. Liganden des Typs $[\text{OSbR}_3]_n$; **L5**, **L6**

Die Synthese erfolgt analog zur Darstellung der Liganden **L1** und **L2**. Nach der Oxidation des jeweiligen Stibans mit H_2O_2 wird die dabei entstehende Dihydroperoxid-Verbindung $(\text{HOO})_2\text{SbR}_3$ ($\text{R} = {}^n\text{Dodec}$ **L5**, ${}^n\text{Hexadec}$ **L6**)^[180] mit Hilfe katalytischer Mengen Braunstein zu $(\text{HO})_2\text{SbR}_3$ zersetzt. Die hydratisierte Form des Stiborans läßt sich im Vakuum bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar vollständig entwässern. Dabei entsteht vermutlich eine über die Oxo-Funktion verbrückte polymere Form des Stibanoxids^[59].



$\text{R} = {}^n\text{Dodec}, {}^n\text{Hexadec}$

Es ist anzunehmen, daß dabei mehrere polymere Formen miteinander im Gleichgewicht stehen^[59]. Die farblosen, amorphen Feststoffe wurden durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt und konnten in einer Ausbeute von 14 % (**L5**) bzw. 42% (**L6**) erhalten werden. **L5** und **L6** sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich und gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil. Im Gegensatz dazu sind die kürzerkettigen ($\text{R} = \text{Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl}$) Stibanoxide äußerst hydrolyseempfindlich^[180]. Die Zusammensetzung der Liganden **L5** und **L6** wurde durch Elementaranalyse bestätigt. Die IR-Spektren von **L5** und **L6** zeigen bei 716 cm^{-1} und 673 cm^{-1} starke Absorptionsbanden. Vergleicht man diese Werte mit den IR-Daten von Me_3SbO ^[180], so können die Banden der Sb-O-Funktion zugeordnet werden. Die NMR-Spektren weisen die typischen Signale der Alkylketten (siehe **L1** und **L2**) auf.

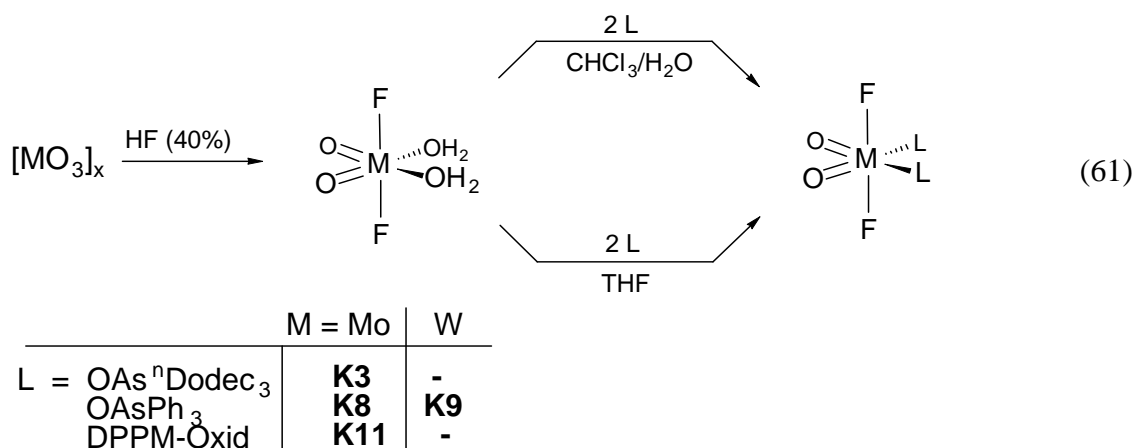
B. Darstellung von Metallkomplexen

1. Dioxodihalogeno-Komplexe des Molybdäns und Wolframs

Komplexe des Typs $[M(O)_2X_2L_2]$ ($M = Mo, W$; $X = F, Cl$) sind seit längerer Zeit bekannt^[62,65]. Ihr Nutzen als Ausgangsverbindung für weitere Oxohalogenoverbindungen findet auch in jüngster Zeit immer noch großes Interesse^[66], ebenso ihr Einsatz als Sauerstofftransferkatalysatoren^[67,181,182]. Die Verwendung als Katalysatoren wird allerdings durch die Hydrolyseempfindlichkeit dieser Komplexe eingeschränkt. Durch die Einführung lipophiler σ -Donorliganden am d^0 -Metallzentrum, die einer Verdrängung durch H_2O aus der Ligandensphäre widerstehen, sollte es möglich sein, diese Komplexe gegenüber einer Hydrolyse zu stabilisieren und für einen Katalyseeinsatz im Zweiphasensystem ($CHCl_3/H_2O$) nutzbar zu machen.

1.1. Dioxodifluoro-Komplexe

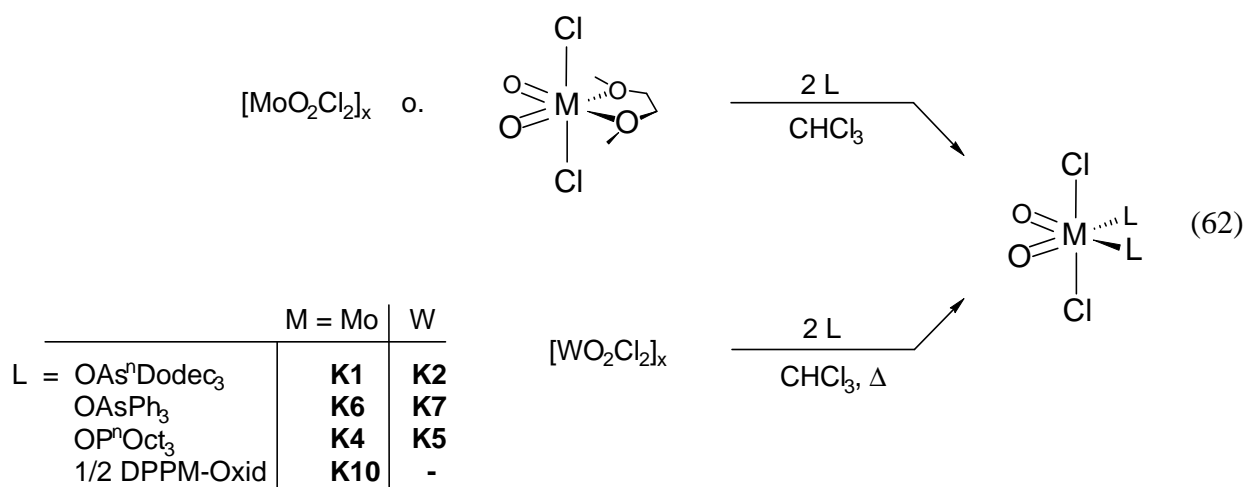
Sämtliche Difluorokomplexe wurden nach der Methode von Kergoat et al. synthetisiert^[62]. Dabei wird das entsprechende Metalloxid in 40 %iger Flußsäure vollständig gelöst und der so entstandene Diaquakomplex $[M(O)_2F_2(H_2O)_2]$ ($M = Mo, W$) mit dem jeweiligen Neutral-liganden umgesetzt. Die Verdrängung der H_2O -Liganden wird wegen der einfacheren Aufarbeitung des Produkts bevorzugt im Zweiphasensystem $CHCl_3/H_2O$ durchgeführt. Läßt sich unter diesen Umständen kein Ligandaustausch bewerkstelligen, wie dies bei der Umsetzung mit $OAsPh_3$ (**K8** und **K9**) der Fall ist, kann auch THF als Lösungsmittel mit der damit einhergehenden homogenen Reaktionsführung verwendet werden.



Erst durch die Addition langkettiger Tensidliganden (**K3**) gelingt es, die sehr schlecht löslichen Komplexe in gängigen organischen Solventien aufzunehmen. Wie der Syntheseweg bereits vermuten läßt, sind **K3**, **K8**, **K9** und **K11** hydrolyseunempfindlich. Die IR-Banden der [M]-F-Valenzschwingung zwischen 590 und 610 cm⁻¹ stimmen ebenso mit den Literaturwerten^[62] überein wie die Lage der [M]=O-Valenzschwingungen von 890 cm⁻¹ bis 960 cm⁻¹. Während sich die Bindung der Liganden an das Metallzentrum im ¹³C-NMR-Spektrum nicht auswirkt, zeigt die α- (2.46 ppm) und β-Methylengruppe (1.65 ppm) des Arsanoxidliganden in **K3** im ¹H-NMR-Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem freien Liganden **L1** (1.80 ppm bzw. 1.55 ppm). Besonders deutlich wird die Bindung des Liganden im ³¹P-NMR-Spektrum für **K11**. Verfügt der freie Ligand über eine chemische Verschiebung von 25.6 ppm, weist er in **K11** eine Verschiebung von 38.6 ppm auf. Vergleicht man Arsanoxid- und Phosphanoxid-Komplex **K3** und **K11** miteinander, so kann man aufgrund der größeren Tieffeldverschiebung des Fluorsignals von **K11** im ¹⁹F-NMR-Spektrum auf ein geringeres σ-Donorvermögen der P=O-Funktion, im Vergleich mit As=O, schließen (**K3**: -78.9 ppm; **K11**: -53.0 ppm).

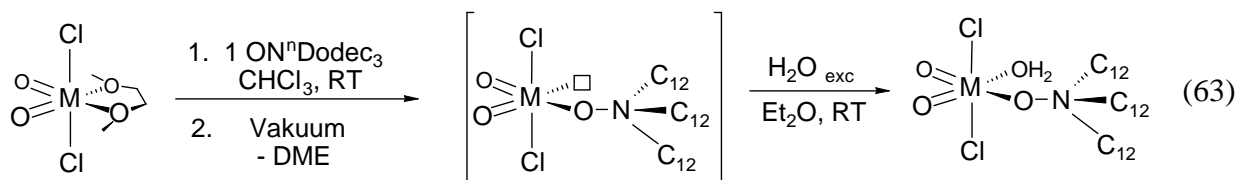
1.2. Dioxodichloro-Komplexe

Komplexe des Typs [M(O)₂Cl₂L₂] (M = Mo, W) lassen sich einfach aus [M(O)₂Cl₂(dme)] durch Verdrängen des DME aus der Ligandsphäre herstellen. Der direkte Einsatz des Koordinationspolymers [M(O)₂Cl₂]_x und dessen Umsetzung mit Neutralliganden ist ebenfalls möglich. Im Falle des Wolframs erfordert dieser zweite Weg allerdings höhere Reaktionstemperaturen und eine wesentlich längere Reaktionszeit.



Im Gegensatz zu den hydrolyseempfindlichen Edukten gehen die koordinativ abgesättigten

ein. Dieser positive Ligandeneffekt wurde auch schon von G. Wahl festgestellt^[44]. Bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ mit einem Äquivalent $\text{ON}^n\text{Dodec}_3$ unter anschließender Wasserzugabe konnte dieser lediglich die Koordination von H_2O , aber keine Hydrolyse, beobachten.



□ = freie Koordinationsstelle

M = Mo, W

Die Verbindungen **K6**, **K7** und **K10** sind in allen gängigen Laborsolventien schwer löslich. **K1**, **K2**, **K4** und **K5** profitieren von der großen Lipophilie ihrer Liganden und lösen sich hervorragend in organischen Solventien. Die Zusammensetzung der Komplexe konnte elementaranalytisch abgesichert werden.

Im Bereich von $890\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ zeigen die Komplexe die für cis-Dioxoverbindungen typischen IR-Banden $\nu_s(\text{M}=\text{O})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{O})$ ^[182] (siehe Tab. 2). Bei genauerer Betrachtung dieser Absorptionsbanden fällt auf, daß die Banden der Arsanoxid-Komplexe **K1** und **K6** im Vergleich zu den Phosphanoxid-Komplexen **K4** und **K10** zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben sind und somit in **K1** und **K6** eine höhere $[\text{Mo}=\text{O}]$ -Bindungsordnung vorliegt.

Tabelle 2: Ausgewählte IR-Absorptionsbanden der Komplexe **K1**, **K4**, **K6** und **K10**

Komplex	Ligand	$\nu_s(\text{Mo}=\text{O}) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}=\text{O}) [\text{cm}^{-1}]$
K1	$\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$	956	890
K6	OAsPh_3	958	894
K4	OP^nOct_3	940	901
K10	DPPM-Oxid	949	910

Durch das schlechtere Donorvermögen der Phosphanoxidliganden wird weniger Elektronendichte auf das Lewis-acide Metallzentrum übertragen. Dadurch sollten eigentlich die π -Bindungsanteile der Oxo-Funktion in den Phosphanoxid-Komplexen etwas höher und nicht niedriger sein als in den Arsanoxid-Komplexen. Die Ursache hierfür konnte noch nicht geklärt werden.

Die Koordination der Liganden kann anhand der ^1H -NMR-Signale der α - und β -Methylen-Gruppe der Arsanoxid- und Phosphanoxidliganden in **K1** und **K4** verfolgt werden. Gegenüber den jeweiligen freien Liganden sind diese tieffeldverschoben (**K1**: $\Delta(\alpha\text{-CH}_2) = 0,95\text{ ppm}$,

$\Delta(\beta\text{-CH}_2) = 0.23$ ppm). Ein weiterer Beleg für die Bildung der neuen Komplexe findet sich in der ^{31}P -Resonanz von **K4**, **K5** und **K10**. Als Folge der Koordination des Liganden tritt eine deutliche Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals ein.

Tabelle 3: ^{31}P -NMR-Daten ausgewählter Verbindungen

Verbindung	δ (P)
$[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{OP}^n\text{Oct}_3)_2]$	66.0
$[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{OP}^n\text{Oct}_3)_2]$	68.4
OP^nOct_3	45.3
$[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{dppm-Oxid})]$	40.4
DPPM-Oxid	25.6

2. Dihalogenoperoxo-Komplexe des Typs $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)\text{X}_2\text{L}_2]$

2.1. Perhydrolyse von Metallsäurehalogeniden des Typs $[\text{M}(\text{O})_2\text{X}_2\text{L}_2]$

Beim Einsatz der Metallsäurehalogenide $[\text{M}(\text{O})_2\text{X}_2\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) als Katalysatoren zur Aktivierung von H_2O_2 ist noch nicht gänzlich geklärt, wie sich das Metallhalogenid unter dem Einfluß des Peroxids verhält.

Mimoun et al.^[67] war es möglich, in solchen Dichlorokomplexen durch Ph_3COOH gezielt eine Oxo-Funktion zu peroxidieren. Wird H_2O_2 verwendet, neigen dieselben Komplexe in einer Konkurrenzreaktion zur Perhydrolyse der Chloro-Funktion und es entstehen, zu etwa einem Drittel, die bekannten „Mimoun“-Diperoxokomplexe $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{DMF}, \text{HMPT}$). Die Synthese von $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)\text{Cl}_2(\text{OE}^n\text{Bu}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{N}, \text{P}$) aus dem jeweiligen Dioxid gelingt auch durch Zugabe von Bistrimethylsilylperoxid (TMS_2O_2). Wie G. Wahl zeigen konnte, wird bei dieser Darstellungsvariante die unerwünschte Perhydrolyse der M-Cl-Bindungen gänzlich vermieden^[44].

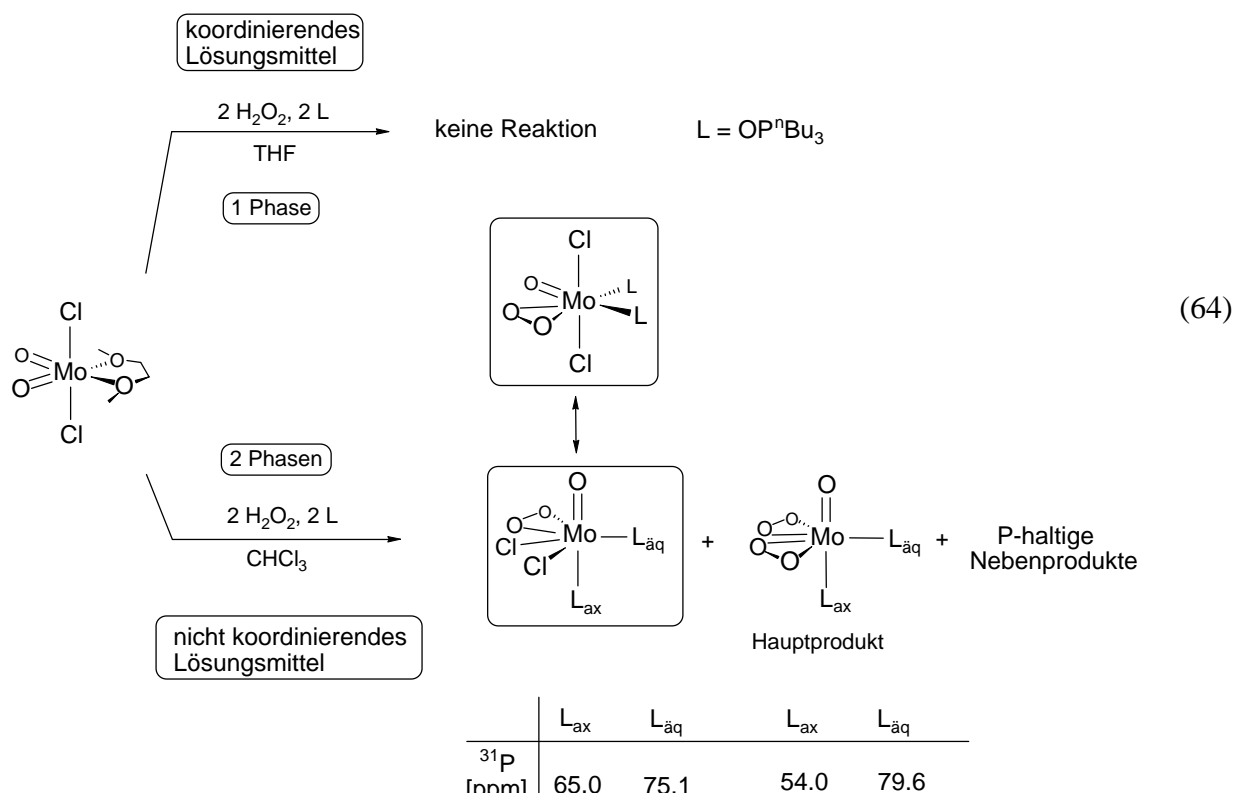
Eigene Experimente gingen nun der Frage nach, welche Faktoren die Perhydrolyseempfindlichkeit der Halogen-Funktionen der Komplexe $[\text{M}(\text{O})_2\text{X}_2\text{L}_2]$ beeinflussen: das Lösungsmittel, die Wahl des Peroxids, die Liganden, das Halogenid oder das Metallzentrum?

Lösungsmittel

Für die Synthese des Komplexes $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)\text{Cl}_2(\text{OP}^n\text{Bu}_3)_2]$ ist es vorteilhaft, mit einem

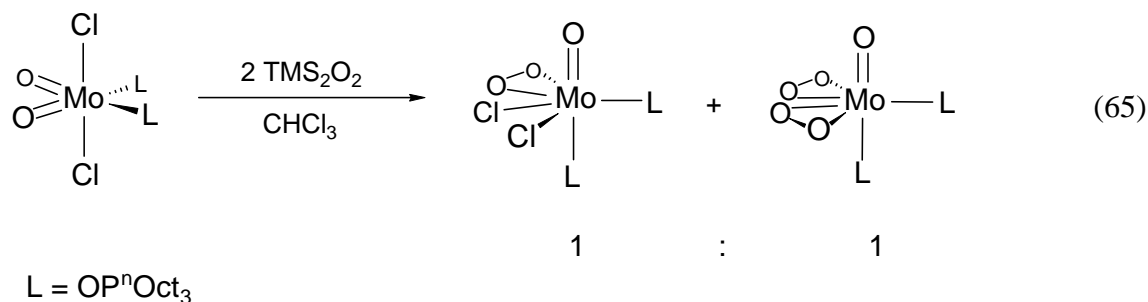
Donorliganden am Metallzentrum einzuführen. Die Produkte können dabei anhand ihrer ^{31}P -NMR-Verschiebung identifiziert werden. Der erwünschte Monoperoxokomplex konnte nur als Nebenprodukt anhand seiner beiden ^{31}P -NMR-Signale bei 65.0 ppm und 75.1 ppm nachgewiesen werden. Ebenso finden sich zwei Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum, die dem entsprechenden Mimoun-Komplex als Hauptprodukt der Reaktion zugeordnet werden können (54.0 ppm, 79.6 ppm). Aufgrund dieser NMR-Daten lassen sich für den Monoperoxokomplex vornehmlich zwei mögliche Strukturen formulieren. Die eine Struktur^[67] ist analog zu den Mimoun-Komplexen aufgebaut und verfügt über cis-ständige Chloroliganden. Das andere Strukturisomer läßt sich von der Struktur der Dioxokomplexe ableiten, in der die Chloroliganden zueinander in trans-Stellung stehen und lediglich eine Oxogruppe durch eine Peroxo-Funktion ersetzt ist. Im weiteren Verlauf sollen die Monoperoxokomplexe in ihrer „Mimoun“-Struktur dargestellt werden.

Aufgrund der ausgeprägteren σ -Donor-Wechselwirkung in äquatorialer Position^[84,97] und der damit verbundenen stärkeren Entschirmung des Phosphoratoms, ist die jeweils tieffeldverschobenere Resonanz dem äquatorial und die hochfeldverschobenere Resonanz dem axial koordinierten Phosphanoxidligenanden zuzuordnen. Beim Vergleich der beiden Signale der äquatorial gebundenen Phosphanoxide fällt auf, daß die Resonanz des Mimoun-Komplexes (79.6 ppm) gegenüber der des Monoperoxokomplexes (75.1 ppm) um 4.5 ppm tieffeldverschoben ist. Diese stärkere σ -Donor-Wechselwirkung belegt die höhere Lewis-Acidität des Metallzentrums des Mimoun-Komplexes verglichen mit dem des Dichlorokomplexes.



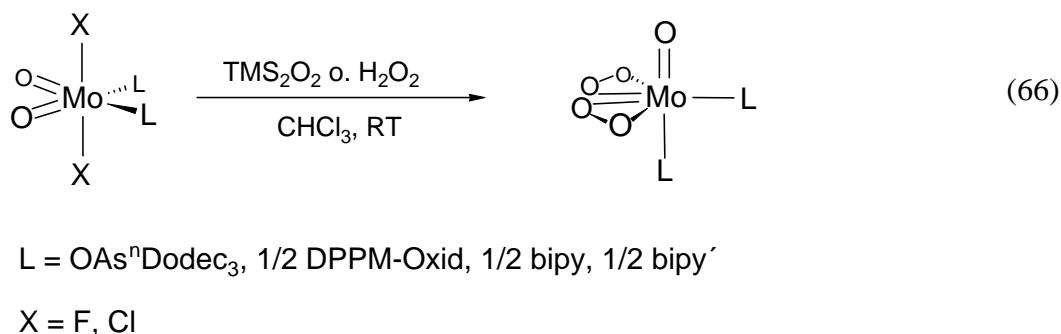
H₂O₂ vs. TMS₂O₂

Wechselt man das Peroxid und setzt TMS₂O₂ ein, lassen sich die Ausbeuten deutlich steigern. Die Halogenperhydrolyse wird dabei allerdings - ganz entgegen früheren Beobachtungen von G. Wahl^[44]- nicht gänzlich unterbunden. G. Wahl konnte bei analogen Umsetzungen in CH₂Cl₂ den Komplex [MoO(η²-O₂)Cl₂(OPⁿBu₃)₂] in guten Ausbeuten synthetisieren, ohne die Bildung des Mimoun-Komplexes zu beobachten. Beim Versuch der Reproduktion dieser Ergebnisse mit Chloroform als Solvens und OPⁿOct₃ als Neutralligand konnte die Perhydrolyse zum Diperoxokomplex allerdings nicht vermieden werden. Im ³¹P-NMR-Spektrum finden sich nach der Reaktion vier Signale, die eindeutig dem Mono- (65.8 ppm, 75.8 ppm) bzw. dem Diperoxokomplex (61.3 ppm, 82.0 ppm) zuzuordnen sind.



Ligand- und Halogenidvariation

Die Verwendung von Chelatliganden oder Arsanoxidliganden vermag die Bildung der Mimoun-Komplexe nicht zu verhindern. Auch in diesen Fällen wird die [Mo]-X-Bindung (X = F, Cl) durch das Peroxid angegriffen. Letztlich konnte nicht einmal die Bildung der Monoperoxo-Spezies nachgewiesen werden.



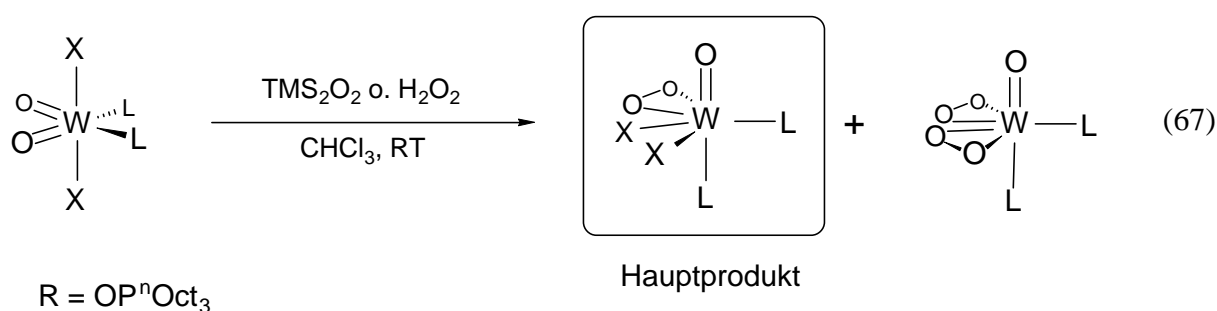
Im Verlauf der Reaktion der DPPM-Oxid-Komplexe ($X = F, Cl$) tritt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein neues Signal (47.7 ppm) auf, welches sich bei Fortführung des Experiments zugunsten der Signale des Endprodukts (Mimoun-Komplex **K21**: 33.9 ppm, 52.2 ppm) zurückbildet. Da dieses neue Signal aber von keiner neuen Resonanz im ^{19}F -NMR-Spektrum ($X = F$) begleitet wird, kann davon ausgegangen werden, daß $[MoO(\eta^2-O_2)X_2(dppm-Oxid)]$ nicht, oder in nicht nachweisbaren Mengen, gebildet wird.

Metallvariation: Mo vs. W

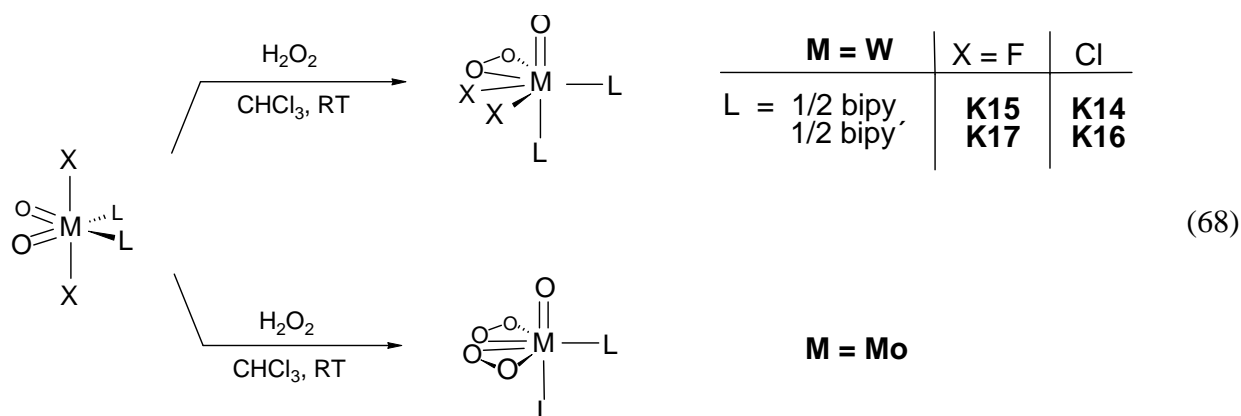
Viel beständiger gegenüber Perhydrolyse sind die $[W]$ -X-Bindungen. Zwar muß man auch bei den Wolfram-Analoga aus Gl. 64 und 65 die Bildung von Mimoun-Komplexen in Kauf nehmen, das Produktverhältnis kehrt sich allerdings um. Zu einem großen Teil entsteht das Peroxometallsäuredichlorid. Die Produkte werden anhand ihrer ^{31}P -NMR-Daten identifiziert. Nach Reaktionsende lassen sich die vier Signale des ^{31}P -NMR-Spektrums folgendermaßen aufschlüsseln:

$L = OP^nOct_3$	$L_{ax} \quad \delta P \text{ [ppm]}$	$L_{äq} \quad \delta P \text{ [ppm]}$
$[WO(\eta^2-O_2)Cl_2(L)_2]$	68.2	76.1
$[WO(\eta^2-O_2)_2(L)_2]$	51.6	81.7

Somit kann auch für die Monoperoxokomplexe des Wolfams analog zu den Molybdän-Pendants eine pentagonal-bipyramidale Struktur formuliert werden, in der die Äquatorebene durch einen Neutral-, zwei Chloro- und einen η^2 -Peroxoliganden aufgespannt wird.



Ist Bipy als Chelatligand am Wolframatom koordiniert, gelingt die gezielte Oxidation der $[W]=O$ -Funktion sogar mit H_2O_2 . Die Reaktion verläuft auch bei einem Überschuß an Wasserstoffperoxid ohne Bildung von Nebenprodukten. Die Komplexe **K14-K17** lassen sich gut isolieren und sind bei 4°C ca. eine Woche lagerbar (Identifizierung der Komplexe siehe Kap. IV.B.2.2.). Bei den jeweiligen Molybdänedukten führt die gleiche Umsetzung zu den bekannten Mimoun-Komplexen.



Als Fazit der dargelegten Versuche kann man festhalten:

Perhydrolysestabilität: $[\text{W}]\text{-X} \gg [\text{Mo}]\text{-X}$

Aus den Standardbildungsenthalpien der jeweiligen Metallhexafluoride weiß man, daß Wolfram-Halogen-Bindungen (WF_6 : $\Delta H^0 = -1722 \text{ kJ/mol}$) stärker sind als ihre Molybdän-Analoga (MoF_6 : $\Delta H^0 = -1558 \text{ kJ/mol}$) [200,225].

2.2. Dihalogenoperoxo-Komplexe des Typs $[\text{WO}(\eta^2\text{-O}_2)\text{X}_2\text{L}_2]$ (X = F, Cl)

Wie unter 2.1. gezeigt, gelingt die Synthese solcher Komplexe unter Verwendung von Bipy und Bipy' als Chelatligand. Die Dioxoverbindung wird dabei mit einem geringen Überschuß an H_2O_2 bei 25°C umgesetzt. Die Komplexe **K14-K17** sind farblos und in allen gängigen Lösungsmitteln beinahe unlöslich, was den Einsatz verschiedener Untersuchungsmethoden (NMR, AAS) erschwert bzw. ganz verhindert. Die Zusammensetzung von **K14-K17** konnte elementaranalytisch und massenspektrometrisch abgesichert werden. Im IR-Spektrum wird das Auftreten der $(\eta^2\text{-O}_2)$ -Funktion anhand der typischen Absorptionen im Bereich $890\text{-}960 \text{ cm}^{-1}$ (O-O-Valenzschwingung) und $540\text{-}570 \text{ cm}^{-1}$ (W-($\eta^2\text{-O}_2$)-Valenzschwingungen) sichtbar. Desweiteren belegen jeweils zwei $\nu(\text{W-F})$ -Banden im Bereich von $590\text{-}620 \text{ cm}^{-1}$ (**K15** und **K17**) den Erhalt der Halogen-Funktion nach Beendigung der Reaktion. Die Verbindungen sind bei 4°C ca. zwei Wochen ohne Zersetzung lagerfähig.

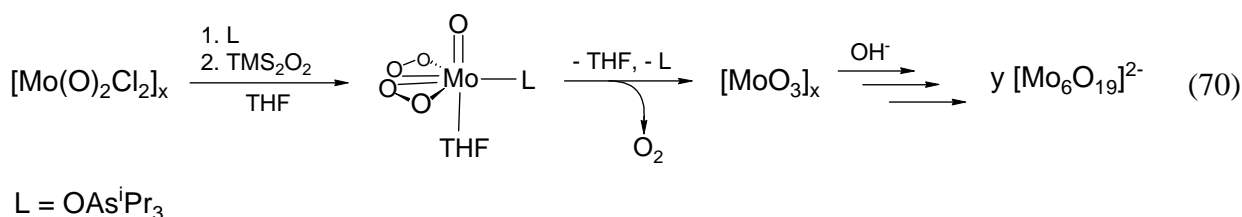
2.3. Perhydrolyse und Zersetzung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]_x$ bei Zugabe nur eines Äquivalents OAs^iPr_3

Beim Versuch, ein koordinativ ungesättigtes Peroxometallsäurechlorid bzw. ein chloro- oder $(\eta^3\text{-O}_2)$ -verbrücktes Dimer zu isolieren und zu kristallisieren, konnte letztlich nur die Zersetzung zu einem Metalloxid-Cluster beobachtet werden. Die Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]_x$ mit einem Äquivalent OAs^iPr_3 und anschließender Peroxidation mit TMS_2O_2 ergab einen aus MeCN auskristallisierten gelben Cluster **K29** $[(\text{HO})\text{As}^i\text{Pr}_3]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$.



Ein „molybdänblauer“ Niederschlag, der nach der Reaktion abfiltriert wurde, weist darauf hin, daß bei der Zersetzung auch andere gemischtvalente Molybdate entstanden sind.

Die rasche Gelbfärbung der Reaktionslösung nach Zugabe von TMS_2O_2 zu $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]_x$ legt nahe, daß vor der Zersetzung ein Peroxokomplex entstanden sein muß, da die gelbe Farbe ihren Ursprung in der chromophoren Wirkung der $[\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2)]$ -Gruppe hat. Die Tatsache, daß im Produkt auch kein Chlor wiedergefunden wird, ist, wie oben bereits erwähnt (Kap. IV.B.2.1.), auf die Perhydrolyse der $[\text{Mo}]\text{-Cl}$ -Bindungen zurückzuführen. Die Zersetzung verläuft demnach höchstwahrscheinlich über einen Mimoun-Komplex. Dieser wird zuerst seine Liganden abspalten und ein labiles Metallperoxid hinterlassen. Daraus bildet sich dann nach Freisetzung von molekularem Sauerstoff unter Einwirkung von OH^- (H_2O -Reste in MeCN) der Cluster **K26**.



Daß der Arsanoxidlignand während der Zersetzungsreaktion lediglich protoniert wird, belegt die große Widerstandskraft dieser Ligandklasse gegen die stark oxidativen Katalysebedingungen. Durch Zugabe von H_2O_2 ist es möglich, den Mimoun-Komplex zu regenerieren, so daß bei einer Katalyse eine lange Standzeit des Metallkomplexes erreicht werden kann (siehe Kap. IV.C.1.1.8. Regenerationsfähigkeit der Katalysatoren).

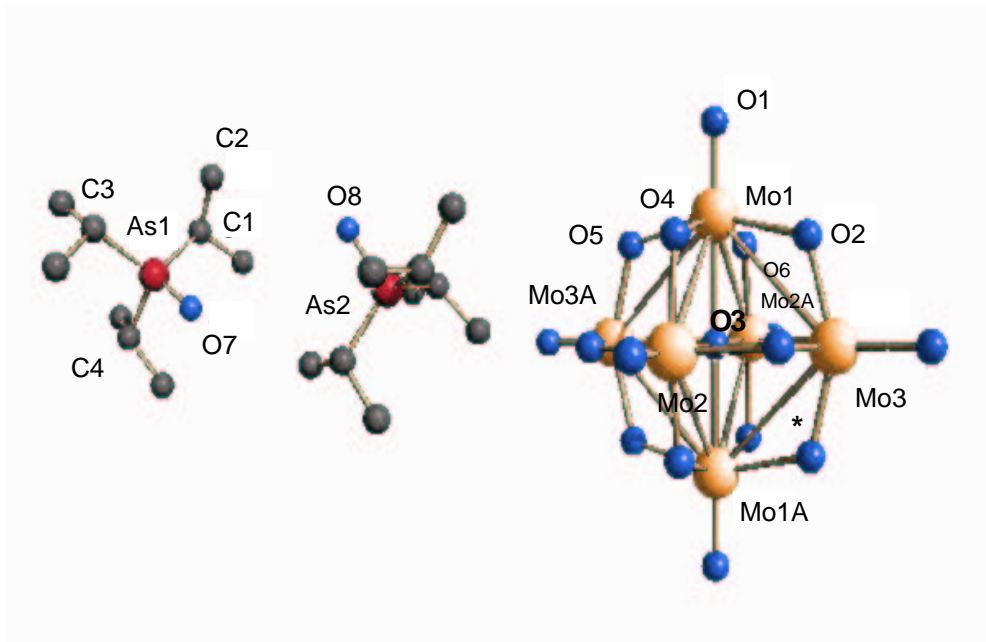
Einkristalle von **K26** wurden aus einer Acetonitrillösung bei -30°C erhalten. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall. Inmitten des centrosymmetrischen Clusters **K26** sitzt ein sechsfach verbrückendes Sauerstoffatom, das oktaedrisch alle sechs Molybdänatome miteinander verbindet (Schema 14). Jedes Molybdänatom seinerseits ist verzerrt oktaedrisch von Oxoliganden umgeben. Dabei handelt es sich um einen terminalen, axial stehenden Sauerstoff, vier zweifach verbrückende, die äquatoriale Ebene des Oktaeders bildende, Sauerstoffatome und den im Clusterzentrum stehenden sechsfach-verbrückenden Sauerstoff in axialer Position. Jede $[\text{MoO}_6]$ -Einheit ist mit jedem ihrer μ^2 -Sauerstoffatome mit einem anderen Oktaeder und über den Zentralsauerstoff mit allen anderen Oktaedern verbunden.

Diskutiert wird nur die Umgebung von Mo(1), da der Cluster annähernd centrosymmetrisch aufgebaut ist und deshalb die Bindungslängen und -winkel in etwa mit denen der restlichen Molybdänatome übereinstimmen.

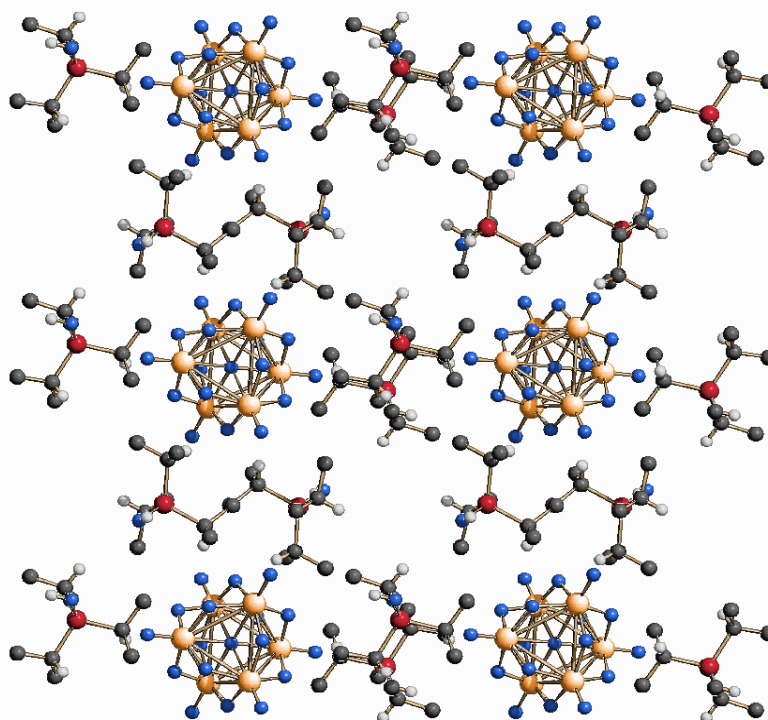
Das Molybdänatom Mo(1) ragt in Richtung des terminalen Sauerstoffs aus der Äquatorebene des Oktaeders. Der Durchschnittswinkel $\text{O}_{\text{äq}}\text{-Mo(1)-O}_{\text{äq}}$ (trans) (z.B. O(4)-Mo(1)-O(6)) von 152.9° weicht deutlich vom Idealwinkel 180° ab und verweist auf die Pyramidalisierung der Einheit, die Mo(1) mit seinen vier μ^2 -verbrückenden Oxoliganden bildet. Untermuert wird dieser Befund ebenso durch die Aufweitung des Durchschnittswinkels $\text{O(1)}_{\text{term.}}\text{-Mo(1)-O}_{\text{äq}}$ von 90° auf 103.5° . Die Bindungslänge $\text{Mo(1)-}(\mu^2\text{-O})$ reicht von 188 -196 pm und beträgt im Durchschnitt 192.6 pm. Alle Bindungslängen und -winkel des Clusters stehen in guter Übereinstimmung mit den bereits bekannten Verbindungen $[\{\text{Ph}_4\text{As}\}_2]\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ ^[189], $[\{\text{nBu}_4\text{N}\}_2]\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ ^[190] und $[\{\text{S}_4\}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (S_4 = Tetramethoxytetrathiafulvalen^[228], 3,3'-Di-methyl-4,4'-diphenyl-5,5'-tetrathiafulvalen^[188]).

Zwischen den Clustern bilden sich Schichten der abgespaltenen tetraedrischen, protonierten Liganden, wobei jede $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ -Einheit unmittelbar von sechs Kationen $[\text{HOAs}^i\text{Pr}_3]^+$ umgeben ist (vgl. Abb. 1 Packungsbild). Pro Cluster tragen jeweils zwei sich gegenüberliegende, terminale Oxo-Funktionen die höchste Ladungsdichte und bilden je eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Methylen-Proton eines Kations aus ($\text{O}\cdots\text{H} = 244$ pm). Die Kationen selbst bilden untereinander keine Wasserstoffbrücken. Ihre Lage zueinander wird durch den sterischen Anspruch der Isopropylreste bestimmt. Dieser bewirkt, daß die Hydroxy-Funktionen der Kationen voneinander wegweisen. Die $[\text{As-OH}^+]$ -Bindungslängen von 170.9 und 173.1 ppm sind mit der entsprechenden Einfachbindung des Triphenylhydroxyarsonium-Kations vergleichbar^[186,187].

Abbildung 1: Kristallstruktur und ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **K26**



*Die Verbindungslinien zwischen den Molybdänatomen sind als topologische Striche und nicht als Metall-Metall-Bindungen zu verstehen



Bindungslängen und -winkel von K26

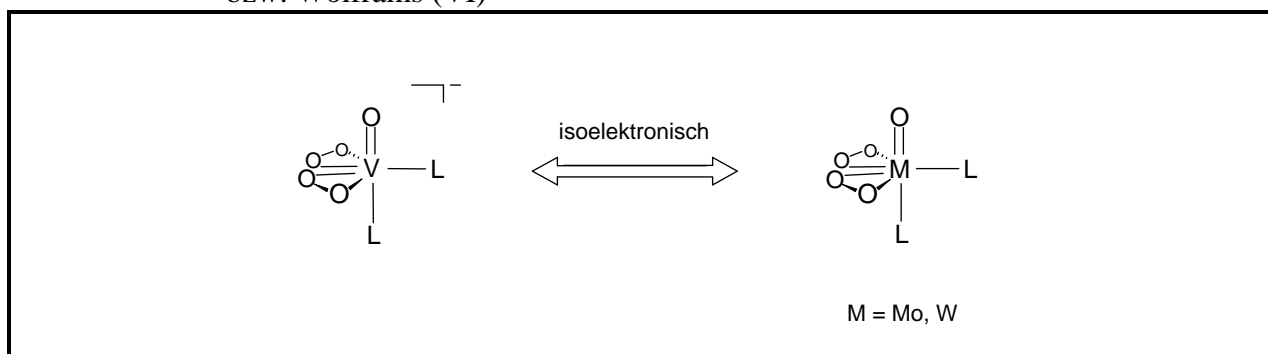
Bindungslängen [pm]	
terminal : Mo(1)-O(1)	167.3 (8)
μ^2 -O : Mo(1)-O(2)	189.1 (8)
μ^2 -O : Mo(1)-O(4)	188.9 (9)
μ^2 -O : Mo(1)-O(5)	196.1 (8)
μ^2 -O : Mo(1)-O(6)	196.3 (9)
μ^2 -O \emptyset : Mo(1)-O _{äq}	192.6 (9)
μ^6 -O : Mo(1)-O(3)	231.5 (1)
As(1)-O(7)	170.9 (9)
As(2)-O(8)	173.1 (8)
As(1)-C(1)	192.2 (14)
As(1)-C(3)	192.4 (15)
As(1)-C(4)	192.3 (14)

Bindungswinkel [°]	
O(1)-Mo(1)-O(2)	104.2 (4)
O(1)-Mo(1)-O(4)	103.5 (4)
O(1)-Mo(1)-O(5)	102.5 (4)
O(1)-Mo(1)-O(6)	103.7 (4)
\emptyset O(1)-Mo(1)-O _{äq}	103.5 (4)
O(2)-Mo(1)-O(5)	153.2 (4)
O(4)-Mo(1)-O(6)	152.5 (4)
\emptyset O _{äq} -Mo(1)-O _{äq} (trans)	152.9 (4)
Mo(1)-O(1)-Mo(1A)	180.0
Mo(1)-O(1)-Mo(3)	90.0 (4)
O(7)-As(1)-C(1)	107.8 (6)
O(7)-As(1)-C(1)	108.7 (6)
O(7)-As(1)-C(1)	108.7 (5)
\emptyset O(7)-As(1)-C	108.4 (6)
C(2)-C(1)-As(1)	111.1 (9)

3. Peroxokomplexe des Typs $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_2]^n$ (M = V, Mo, W; n = 0,1)

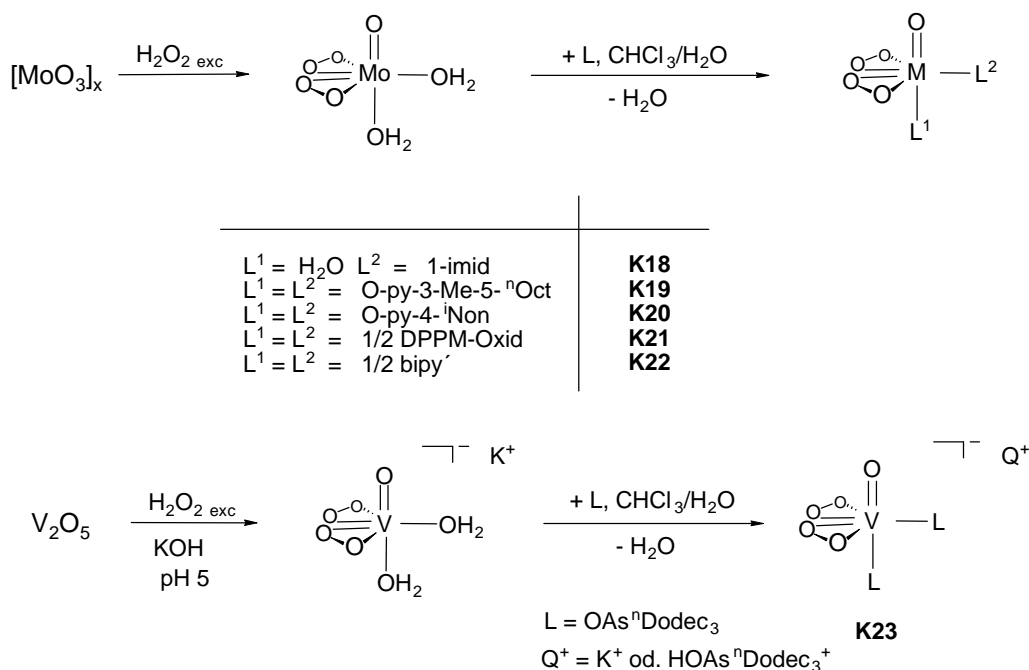
Anionische und neutrale Mimoun-Komplexe sind in der Oxidationschemie sowohl als Oxidantien als auch als Oxidationskatalysatoren schon lange etabliert. Sie finden Anwendung in der Epoxidation, Alkoholorxidation, der Haloperoxidation und vielen weiteren Bereichen der Oxidationschemie. Ebenso sind die isoelektronischen Peroxoverbindungen des fünfwertigen Vanadiums auf diesem Gebiet bekannt. Ihre Verwendungsmöglichkeiten sind nicht so breitgefächert, aber dennoch beachtlich. So sind Vanadium-Katalysatoren aus dem Bereich der Epoxidation allylischer Alkohole nicht mehr wegzudenken^[183].

Schema 13: Isoelektronische d⁰-Peroxokomplexe des Vanadiums (V) und Molybdäns (VI) bzw. Wolframs (VI)



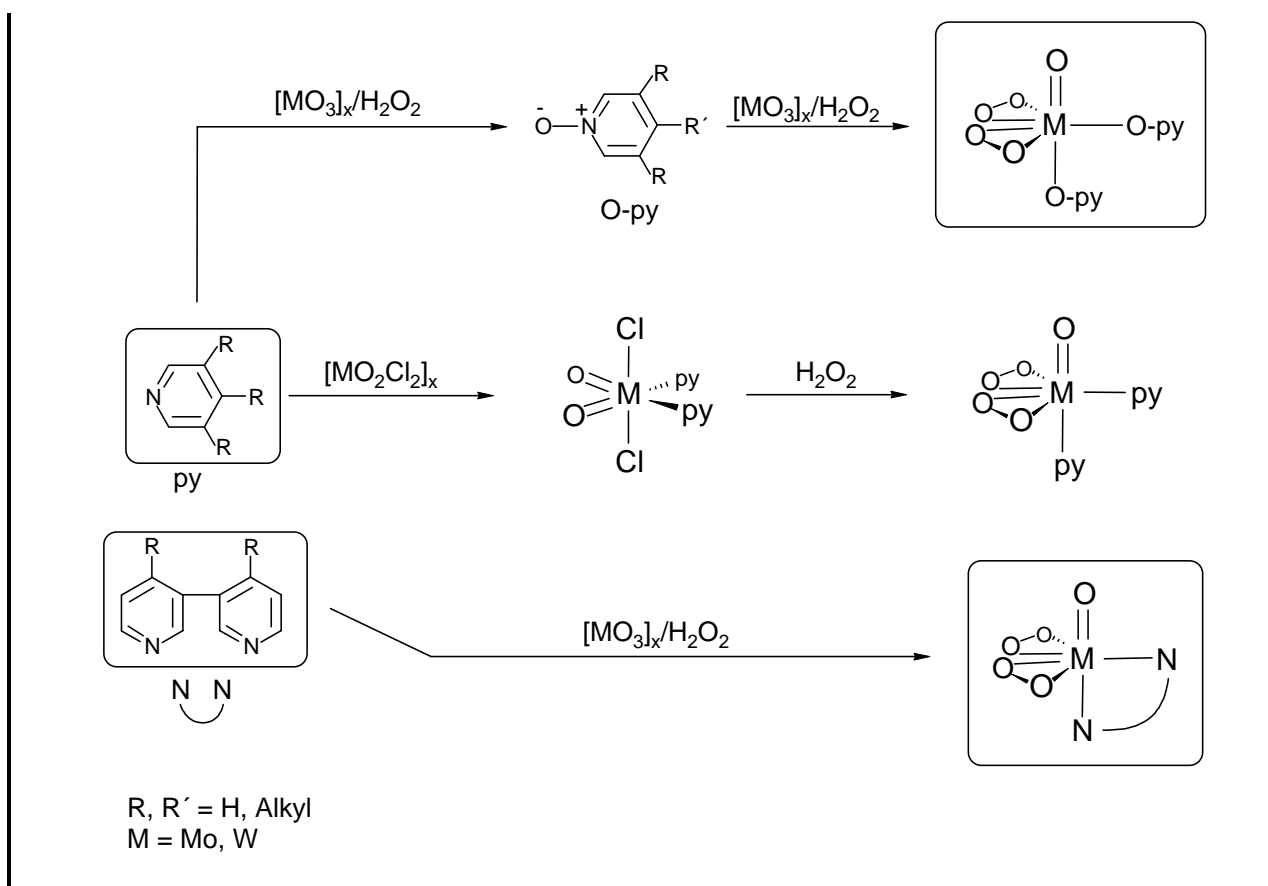
Bis heute sind die d⁰-Diperoxometallsäuren der fünften und sechsten Nebengruppe ein stark frequentiertes Forschungsfeld geblieben, allerdings sind Arbeiten über das H₂O₂-Aktivierungspotential dieser interessanten Verbindungsklasse rar gesät[6c,11-13]. Desweiteren ist nur sehr wenig über die Verwendung tensidartiger Liganden in Verbindung mit diesen Katalysatoren bekannt[42,43,222,223].

Beim Auflösen der jeweiligen Metalloxide (MoO₃, WO₃, V₂O₅) in 30%igem H₂O₂ werden an jedem Metallzentrum zwei Oxo-Funktionen unter Bildung der Diaquakomplexe [MO(η²-O₂)₂(H₂O)₂]ⁿ⁻ (n = 0: M = Mo, W; n = 1: M = V) perhydrolysiert. Im Falle des Vanadiums ist es wichtig, in einem pH-Bereich von 3-5 zu arbeiten, da nur dann hauptsächlich die Diperoxo-Spezies in der Lösung vorliegt[156-158] (siehe Kap. III.D.4.1.). Durch Ligandensubstitution im Zweiphasensystem CHCl₃/H₂O lassen sich auf einfache Weise Komplexe des Typs [MO(η²-O₂)₂L₂]ⁿ⁻ gewinnen (M = Mo, W, V) [11,13].



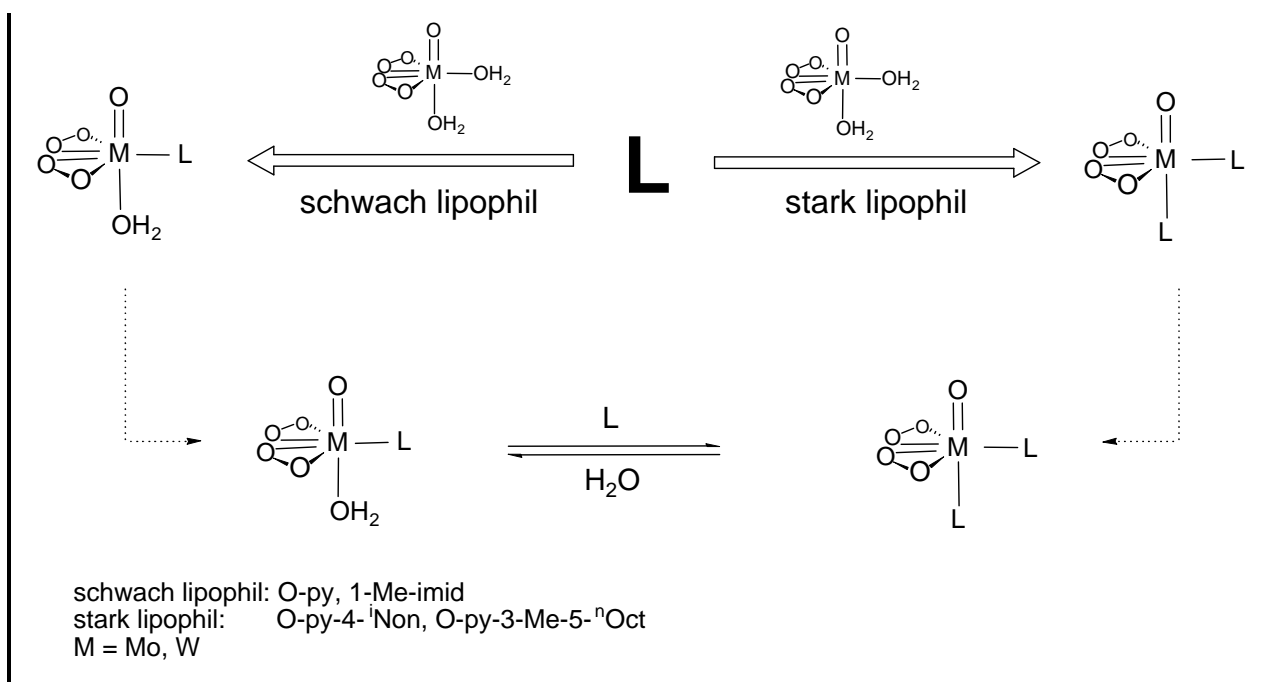
Für die Darstellung von **K19** und **K20** nach Gl.71 genügt es, den Pyridinliganden einzusetzen. Dieser wird unvermeidlich im ersten Reaktionsschritt am Stickstoffatom oxidiert und koordiniert darauffolgend als Pyridin-N-Oxid am Metallzentrum^[68]. Dieses Verhalten läßt sich bei allen anderen oxidierbaren Liganden, wie z.B. den Aminen^[44,79] und Phosphanen (**K21**) feststellen. Lediglich im Falle von Pyridin-Chelatliganden übertrifft die Reaktionsgeschwindigkeit der Ligandverdrängung die der Ligandoxidation und erlaubt somit die Synthese der entsprechenden Bipy-Komplexe auf diese Art und Weise. Will man die jeweiligen Pyridinkomplexe herstellen, kann dies über die Perhydrolyse der entsprechenden Dioxodihalogenovorstufe $[\text{M}(\text{O})_2\text{X}_2(\text{py})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) erreicht werden (siehe Kap. IV.B.2.1.).

Schema 14: Reaktionsschema der Pyridinliganden

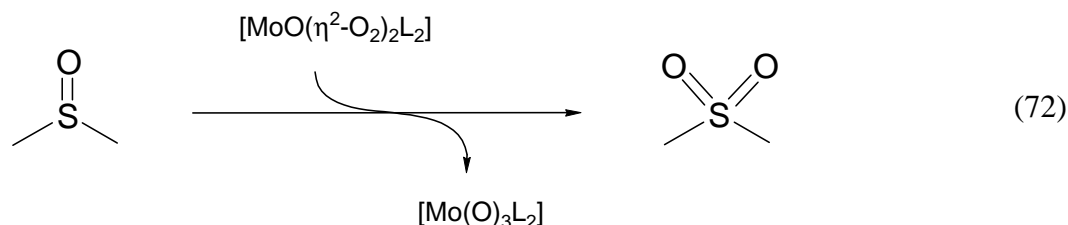


Eine weitere Auffälligkeit ergibt sich beim Versuch, hydrophilere Azaaromaten, wie Pyridin oder 1-Methyl-imidazol, an das Metallzentrum zu binden. In den gewählten Lösungsmitteln $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ ist es auch in Gegenwart eines großen Überschusses Ligand nicht möglich, mehr als ein Wassermolekül aus der Ligandsphäre des Komplexes zu verdrängen. Dies ist durch die relativ stark ausgeprägte Lipophobie der Liganden (o-py, 1-Me-imid **K18**) bedingt. **K18** ist hervorragend wasserlöslich und wird dementsprechend auch aus der wäßrigen Phase des Zweiphasensystems $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ isoliert. In der wäßrigen Phase sieht sich der Komplex einem hohen Überschuß an H_2O ausgesetzt, der das Gleichgewicht zwischen ein- und zweifachsubstituiertem Komplex auf die Seite des einfachsubstituierten zwingt. Das belegt auch das Wasserprotonensignal von **K18** im ^1H -NMR-Spektrum bei 4.56 ppm (Solvens D_2O).

Schema 15: Einfluß der Ligandlipophilie auf das Komplex-Gleichgewicht



Alle Peroxomolybdänverbindungen **K18-K22** sind wegen der chromophoren Wirkung ihrer ($\eta^2\text{-O}_2$)-Funktion gelb gefärbt und bei 4°C über mehrere Wochen lagerbar. **K23** ist orangefarben und zersetzt sich auch bei -30°C (verstärkt durch Lichteinfluß) innerhalb weniger Stunden. Die Komplexe, denen ein Tensidligand anhaftet (**K19**, **K20** und **K23**), sind durchweg gut in allen organischen Solventien löslich. **K18** ist unlöslich in Kohlenwasserstoffen, mäßig löslich in polaren organischen Solventien wie MeCN, CHCl_3 , THF usw., aber sehr gut wasserlöslich. Die Chelatkomplexe **K21** und **K22** sind praktisch unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Lediglich in Sulfolan/MeCN-Mischungen lassen sich diese Verbindungen aufnehmen. In DMSO können **K21** und **K22** ebenfalls gut gelöst werden, allerdings entfärbt sich die Lösung nach wenigen Minuten, da das DMSO durch die Komplexe oxidiert wird (siehe Kap. IV.C.1.4.).



K23 wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich die typischen Signale des Arsanoxidligenanden wieder (α - und β -Methylgruppe), die auch schon bei anderen Komplexen gefunden wurden. Die Tieffeldverschiebung der beiden Signale ist mit 1.31 und 1.62 ppm allerdings weniger stark als bei neutralen d^0 -Komplexen wie z.B. $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ **K1** (1.65 bzw. 2.55 ppm). Das ^{51}V -NMR-Spektrum zeigt mit 629.1 ppm

verbindungen wie z.B. $[\text{NH}_4][\text{VO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{bipy})]$ [15,158,159,168,184] sind im selben Verschiebungsbereich zu finden. Welches Kation als Gegenion nach der Isolierung des Komplexes vorliegt, ist noch nicht vollends geklärt. Neben K^+ (Kation des Diaquakomplexes) besteht auch die Möglichkeit, daß der zugesetzte Ligand $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ protoniert wird und als Hydroxyarsonium-Ion für den Ladungsausgleich in der organischen Phase sorgt.

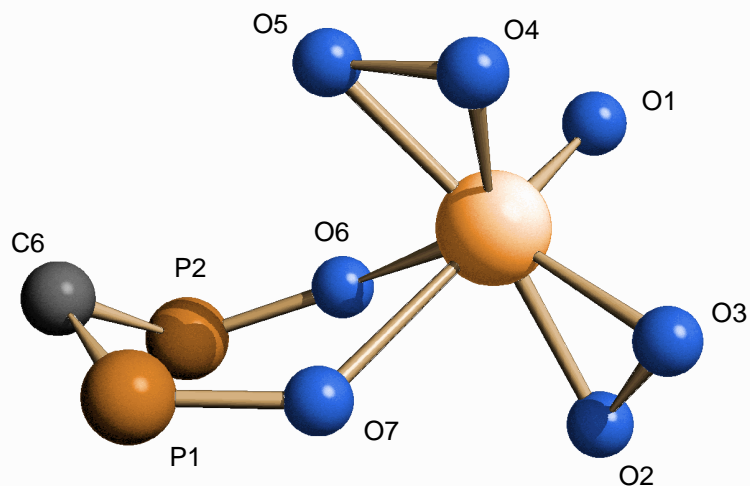
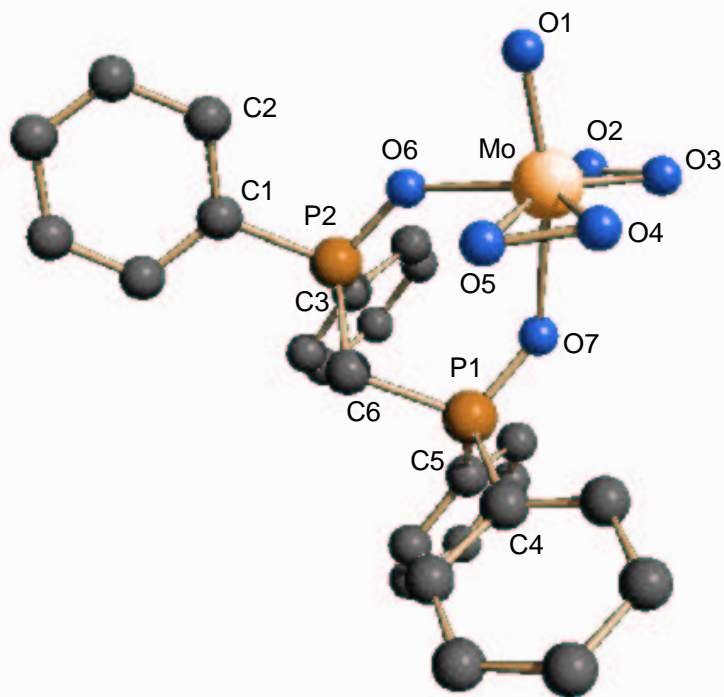
Die Zusammensetzung der Komplexe **K18-K22** wurde durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie (eindeutige Identifizierung des Liganden) ermittelt. Die Bindung der Liganden an das d^0 -Metallzentrum zeigt im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum von **K18-K22** keine große Auswirkung. ^{31}P -NMR-spektroskopisch ist die Koordination des Chelatliganden DPPM-Oxid nachweisbar. Das Auftreten zweier Peaks (33.9 ppm und 52.2 ppm) legt nahe, daß in der literaturbekannten pentagonal-bipyramidalen Struktur der Mimoun-Komplexe eine $\text{P}=\text{O}$ -Funktion axial und eine äquatorial an das Metall bindet. Die pentagonale Ebene wird dabei von den beiden Peroxogruppen und der einen $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe aufgespannt. Durch den trans-Effekt der Oxo-Funktion ist die Wechselwirkung des gegenüberliegenden DPPM-Oxids mit dem Zentralatom nicht so ausgeprägt [68]. Deshalb ist das axiale P-Atom schwächer entschirmt und kann folglich dem Signal bei 33.9 ppm zugeordnet werden.

Um einen näheren Einblick in die Bindungsverhältnisse und das Koordinationspolyeder zu bekommen, wurde eine Kristallstruktur angestrebt. Einkristalle von **K21** wurden aus einer Acetonitrillösung bei -30°C erhalten. Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, ist das Molybdän von sieben Sauerstoffatomen pentagonal-bipyramidal umgeben. Das Metallzentrum ragt dabei ein wenig aus der Äquatorebene heraus, die durch zwei $(\eta^2\text{-O}_2)$ -Gruppen und eine $\text{P}=\text{O}$ -Funktion definiert wird. Das ist ein typisches Merkmal dieser Verbindungsklasse [22,69,71,72,77,79]. Die Bindungslängen und -winkel des $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2]$ -Fragments stimmen mit denen vergleichbarer Komplexe wie z.B. $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{iPr}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\text{Me})]$ **K27** [43,44] überein.

Die längste Mo-O-Bindung findet sich analog zum Komplex **K27** in trans-Stellung zum stärksten π -Donorliganden, der terminalen Oxo-Funktion. Da die axiale $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe eine stärkerer σ -Donor als die axiale Methoxygruppe des Komplexes **K27** ist, verkürzt sich der axiale Mo-O(7)-Abstand in **K21** mit 222.8 pm deutlich gegenüber dem in **K27** mit 242.4 pm. Die stärkere Donorwechselwirkung in der axialen Position von **K21** zieht eine Verlängerung der äquatorialen Mo-O(6)-Bindung nach sich. Sie beträgt in **K21** 213.6 pm (**K27**: 204.9 pm). Mit der Verkürzung der axialen Mo-O(7)-Bindung geht eine Verkleinerung des Winkels O(6)-Mo-O(7) von 78.1° (**K27**) auf 63.5° (**K21**) einher. Der 6-Ring, den das DPPM-Oxid mit dem Metallzentrum ausbildet, liegt in einer Wannenkonformation vor, die durch die beiden Diederwinkel Mo-O(6)-P(2)-C(6) ($+21.2^\circ$) und Mo-O(7)-P(1)-C(6) ($+32.1^\circ$) vorgegeben wird. Die Phenylreste der beiden Phosphanoxid-Funktionen stehen parallel zueinander.

Dieses Koordinationsmuster des Chelatliganden in **K21** entspricht dem anderer DPPM-Oxid-

Abbildung 2: Kristallstruktur und ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **K21**



SCHAKAL

Bindungslängen und -winkel von K21

Bindungslängen [pm]	
Mo-O(1)	167.1 (6)
Mo-O(2)	193.3 (6)
Mo-O(3)	164.1 (6)

Bindungswinkel [°]	
O(1)-Mo-O(7)	164.2 (5)
O(2)-Mo-O(3)	45.3 (3)
O(3)-Mo-O(4)	86.5 (5)

Mo-O(4)	193.9 (6)	O(2)-Mo-O(5)	138.9 (6)
Mo-O(5)	192.1 (5)	O(1)-Mo-O(5)	100.0 (6)
Mo-O(6)	213.6 (9)	O(7)-Mo-O(5)	81.2 (4)
Mo-O(7)	222.8 (9)	O(5)-Mo-O(6)	131.1 (6)
P(1)-O(7)	151.0 (5)	O(7)-Mo-O(6)	63.4 (5)
P(1)-C(6)	179.6 (4)	P(2)-O(6)-Mo	135.2 (6)
P(1)-C(4)	180.6 (5)	P(1)-O(7)-Mo	131.5 (5)
P(1)-C(5)	180.9 (4)	O(6)-P(2)-C(6)	112.1 (6)
P(2)-O(6)	150.9 (5)	O(7)-P(1)-C(6)	110.6 (5)
P(2)-C(6)	179.4 (4)	P(1)-C(6)-P(2)	109.5 (4)
P(2)-C(1)	180.5 (4)	C(4)-P(1)-C(5)	109.4 (4)
P(2)-C(3)	180.7 (5)	C(1)-P(2)-C(3)	110.5 (5)
O(2)-O(3)	140.9 (7)	O(7)-P(1)-C(4)	110.9 (5)
O(4)-O(5)	138.1 (5)	Diederwinkel	
		Mo-O(6)-P(2)-C(6)	+ 21.2 (10)
		Mo-O(7)-P(1)-C(6)	+ 32.1 (9)

Auch die IR-Daten von **K19-K22** liegen im erwarteten Bereich. Die Valenzschwingungen $\nu(\text{E-O})$ findet man im Bereich von $1120\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Mo=O})$ ist typischerweise um 950 cm^{-1} anzutreffen und die charakteristischen Absorptionen der $[\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2)]$ -Gruppe liegen in Übereinstimmung mit der Literatur^[43] bei ca. 860 cm^{-1} ($\nu(\text{O-O})$), 585 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2))$] und 545 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2))$].

Tabelle 4: Ausgewählte IR-Daten von **K19-22**

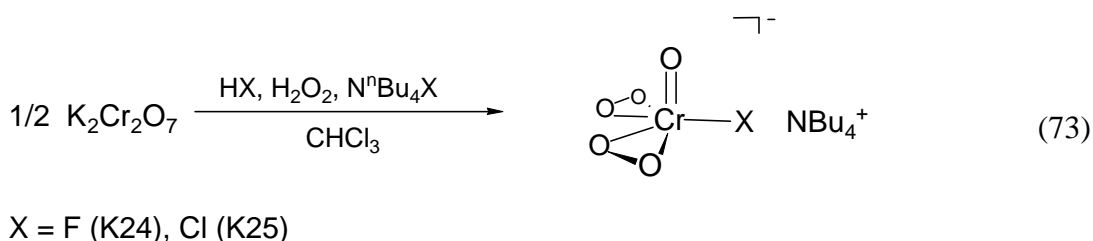
Verbindung	$\nu(\text{E-O})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{Mo=O})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{O-O})$ [cm^{-1}]	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2))$ [cm^{-1}]	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2))$ [cm^{-1}]
$[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{O-py-3-Me-5-}^n\text{Oct})_2]$ K19	1157	950	860	583	531
$[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{O-py-4-}^i\text{Non})_2]$ K20	1223 1177	953	858	583	540

Verbindung	$\nu(\text{E-O})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{Mo=O})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{O-O})$ [cm^{-1}]	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2))$ [cm^{-1}]	$\nu_{\text{s}}(\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2))$ [cm^{-1}]
$[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{dppm-Oxid})]$ K21	1133 1123	957	864	585	544
$[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{dppm-Oxid})]$ K22	1133 1123	957	864	585	544

4. Chromperoxokomplexe des Typs $[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{X}]$ (X = F, Cl)

Cr(VI)-Verbindungen wie Chromylchlorid oder Chromtrioxid sind in der organischen Chemie weit verbreitete Oxidantien. Auch isolierbare Chromperoxide wie $[\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{py}]$ haben in jüngster Vergangenheit als Oxidationsmittel^[135-138], aber auch als $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 1.5 \text{ H}_2\text{O}_2$ (NPC)-aktivierende Katalysatoren^[134] (siehe Kap. III.D.2.2.), Einzug in den Laboralltag gehalten. Allerdings ist die Aktivierung von handelsüblichem 30%igem H_2O_2 mittels Cr(VI) bisher nur unzureichend gelungen^[134]. Auf der Suche nach stabilen Chrom(VI)peroxoverbindungen, die für die H_2O_2 -Aktivierung geeignet sein könnten, stößt man zwangsläufig auf die stabilen anionischen Komplexe $[\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{X}]^-$. Solche Anionen sind literaturbekannt und bereits als Arsoniumsalze $[\text{Ph}_3\text{MeAs}][\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{X}]$ (X = Br, Cl) isoliert worden^[185]. Die negative Ladung stabilisiert den Komplex, indem sie das Redoxpotential des Cr(VI) erniedrigt und somit radikalische Zersetzungsreaktionen ebenso wie die Freisetzung von molekularem Sauerstoff vermindert werden.

Tatsächlich sind die violetten Komplexe **K24** und **K25** bei -20°C über Monate hinweg unzersetzt lagerbar. Bei Raumtemperatur bleiben sie allerdings nur wenige Stunden stabil. Ihre Darstellung gelingt durch Umsetzung von Dichromat in konzentrierter Säure HX (X = F, Cl) und anschließender Peroxidation mit H_2O_2 . **K24** und **K25** werden dann durch eine Lösung von $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{X}$ in CHCl_3 in die organische Phase extrahiert und aufgearbeitet.



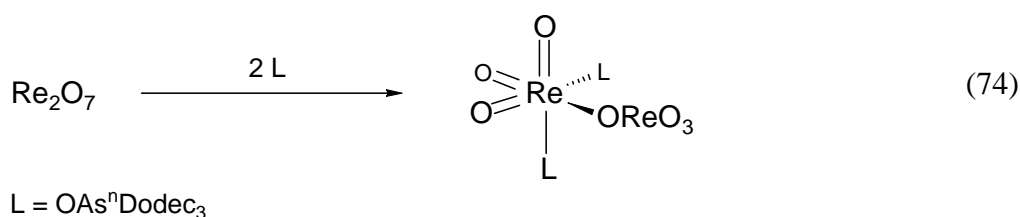
Die Verbindungen sind elementaranalytisch abgesichert und weisen die für sie charakteristischen IR-Absorptionen auf (siehe Tab. 4).

Tabelle 5: Ausgewählte IR-Daten von **K24** und **K25**

Verbindung	$\nu(\text{Cr}=\text{O})$ [cm ⁻¹]	$\nu(\text{O}-\text{O})$ [cm ⁻¹]	$\nu(\text{Cr}-\text{X})$ [cm ⁻¹]	$\nu(\text{Cr}-(\eta^2\text{-O}_2))$ [cm ⁻¹]
$[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{F}]$ K24	948	883	641	567
$[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{Cl}]$ K25	933	883	-	580

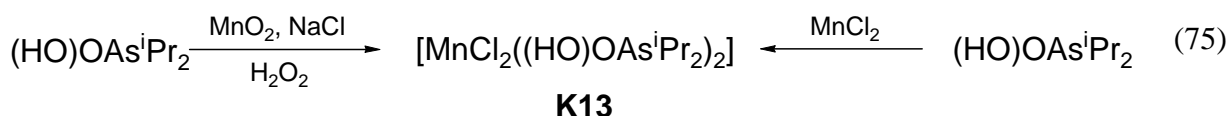
5. Darstellung von $[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ **K12**

Das Katalysepotential von d^0 -Rheniumperoxokomplexen, die sich von MTO ableiten, in der Oxidationschemie ist beträchtlich. Diese werden als effektive Katalysatoren in der Aromaten-[230], Bayer-Villiger-[231] und Anilinoxidation[232] sowie in der Olefinepoxidation[45] eingesetzt. Unter Zusatz eines Überschusses Pyrazol kann MTO sogar für die H_2O_2 -Aktivierung im Zweiphasensystem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ gewonnen werden[109-114]. Auch Dirheniumheptoxid Re_2O_7 kann unter essigsäuren Bedingungen H_2O_2 im Einphasensystem (Lösungsmittel = Oxiran oder andere H_2O_2 -lösende Ether) aktivieren. Der Nachteil dieser Verfahrensweise liegt in der Hydrolyseempfindlichkeit des aktiven Katalysators $[\{\text{ReO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}]$, die den Einsatz hochprozentigen Wasserstoffperoxids erfordert (85%)[14]. Ist es möglich, Re_2O_7 durch Koordination entsprechender Tenside so zu modifizieren, daß es im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ seine Oxidationskraft beibehält? Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde $[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ **K12** synthetisiert. Komplexe dieses Typs sind seit längerer Zeit bekannt und vollständig charakterisiert. Ihr Charakteristikum liegt in der Zweifachkoordination der Liganden an einem Rheniumzentrum, während das andere $[\text{O}-\text{ReO}_3]$ -Fragment als Perrhenatligand erhalten bleibt $[\text{ReO}_3\text{L}_2(\text{OReO}_3)]$ [196-199]. Werden in Chloroform zu Re_2O_7 zwei Äquivalente **L1** gegeben, so läßt sich nach Beendigung der Reaktion und Entfernung des Lösungsmittels **K12** isolieren.



K12 ist ein blaßgelbes Wachs, das in allen gängigen organischen Solventien hervorragend löslich ist. Seine Zusammensetzung wurde durch Elementaranalyse bestätigt und sein ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen den kompletten Signalsatz eines der Liganden mit nur unwesentlichen Verschiebungen gegenüber anderen Arsanoxid-Komplexen wie z.B. $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ **K1**. Das Vorhandensein nur eines Signalsatzes deutet auf einen schnellen Austausch der Liganden untereinander hin.

Im Verlauf eines Aufarbeitungsschrittes der Synthese von (HO)OAsⁱPr₂ **L4** fiel unerwartet **K13** als Nebenprodukt an. Durch Zusatz von MnO₂ (NaCl-verunreinigt) sollte aus einer **L4**/H₂O₂/Aceton-Lösung das überschüssige Wasserstoffperoxid entfernt werden. Mehrstündiges Rühren der Lösung bei 50°C war hierfür erforderlich. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, kristallisierte **K13** als dunkelgrüne Verbindung aus. **K13** ist auch auf dem direkten Weg durch Umsetzung von MnCl₂ mit **L4** darstellbar.



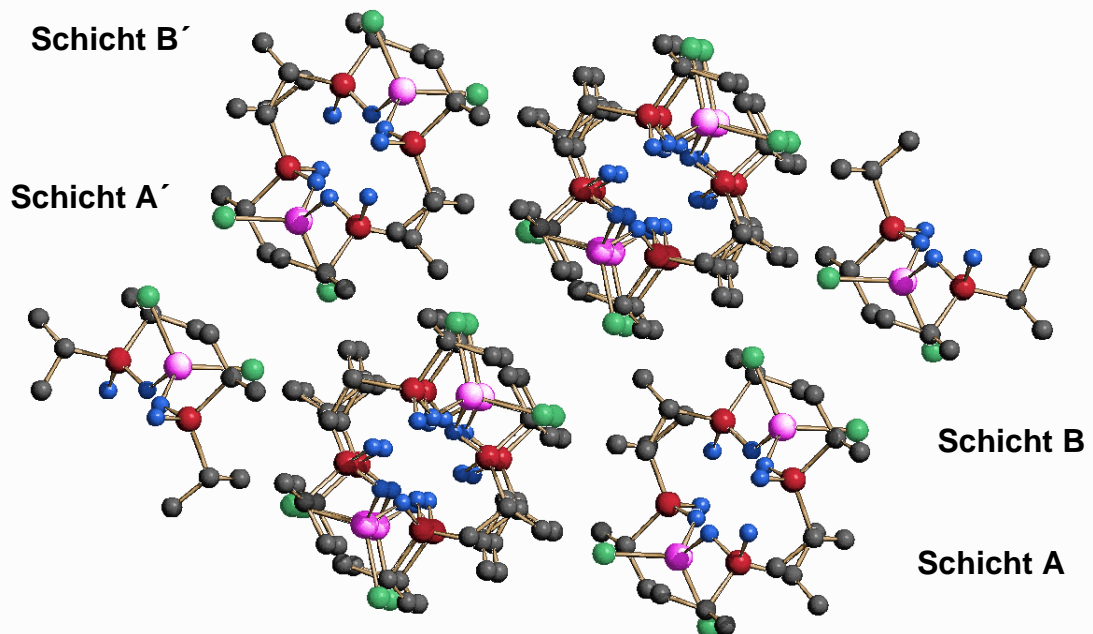
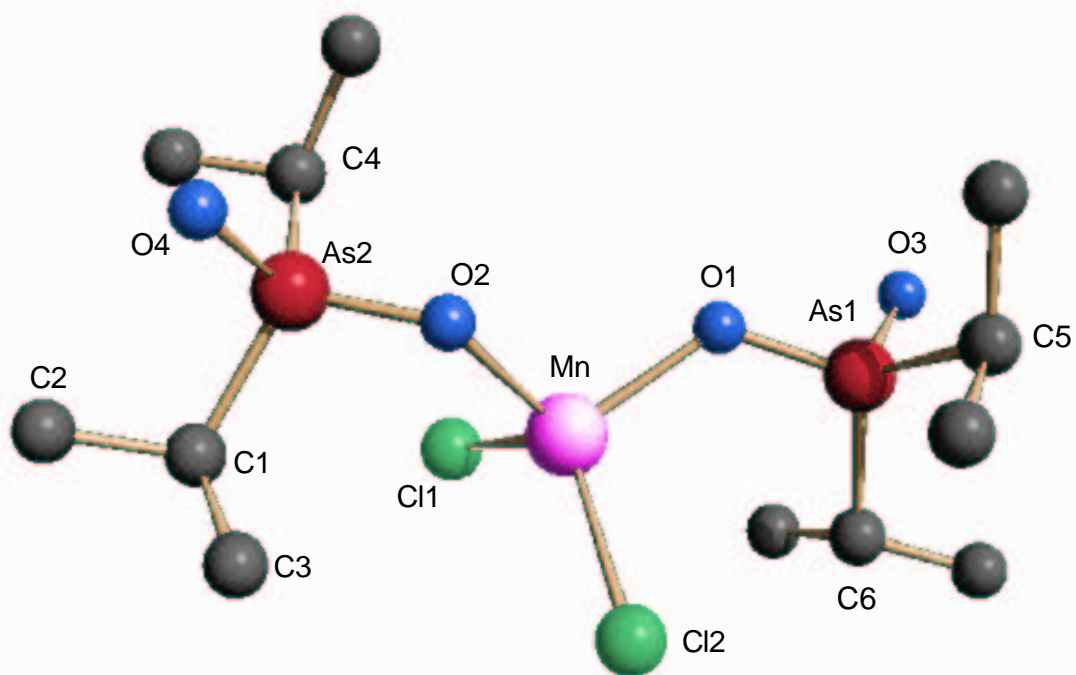
K13 ist einer der wenigen stabilen, neutralen, tetraedrisch koordinierten Mn(II)-Komplexe. Für Verbindungen des Typs [MnCl₂(O-L)₂] (O-L = sauerstoffkoordinierender σ-Donorligand) sind lediglich die beiden Komplexe [MnCl₂(OEPPh₃)₂] (E = P[192], As[192,233]) literaturbekannt. Aufgrund der geringen Ligandenfeldstabilisierung und des großen Ionenradius des high-spin Mn²⁺-Kations sind die tetraedrischen d⁵-Komplexe des Mangans gegenüber oktaedrischen Mn(II)-Komplexen energetisch benachteiligt und meist sehr instabil. Oft ist schon bei Anwesenheit geringster Spuren koordinationsfähiger Solventien (H₂O, THF, MeCN etc.) die Koordinationsaufweitung solcher Komplexe zum Oktaeder zu beobachten[193-195].

Durch den sterischen Anspruch von **L4** wird dem Metallzentrum eine tetraedrische Koordinationssphäre auferlegt und das Mangan(II) gegen äußere Einwirkung geschützt. Der Komplex ist hydrolysestabil und bei Raumtemperatur unbegrenzt lagerbar. Die Liganden (**L4**) ordnen sich so an, daß eine Wechselwirkung zwischen den raumbeanspruchenden Isopropylgruppen minimiert ist (Abb. 3). Infolgedessen weisen die beiden OH-Gruppen der Arsinsäuren voneinander weg. Der sterische Faktor überwiegt somit den Energiegewinn, den die beiden zusätzlichen, chelatisierenden [Mn]-O-Wechselwirkungen (O(3) und O(4) in Abb. 3) einbrächten. Die Abstoßung der beiden Chlorliganden äußert sich in einer Aufweitung des idealen Tetraederwinkels um 7.4°. Weiter fällt auf, daß der am Mangan koordinierte Sauerstoff über eine durchschnittlich 4.5 pm kürzere Bindung zum Arsen verfügt als die OH-Funktion. Im Vergleich zu [MnCl₂(OAsPh₃)₂]^[233] **K28** ist die durchschnittliche As=O-Bindung 1.5 pm und die Mn-O-Bindung 4.8 pm länger. Auch die Mn-Cl-Bindungen sind bei **K13** durchschnittlich 3.5 pm länger als bei **K28**. Demnach sollte die σ-Donorstärke der Arsinsäuren größer sein als die der Arsanoxide.

Die Vorzugskonformation des Moleküls ergibt sich aus den beiden nahezu coplanaren Anordnungen der Atome Cl(1)-Mn-O(2)-As(2) und Cl(2)-Mn-O(1)-As(1), erkenntlich an den

Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, liegen in der Kristallpackung zwei Schichten **A** und **B** vor, die gegeneinander versetzt sind, aber mit den Arsinsäureliganden aufeinander zeigen. Jeweils ein Molekül der Schicht **A** ist dabei mit zwei Molekülen der Schicht **B** über Wasserstoffbrücken verbunden und umgekehrt. Somit ist jedes Molekül mittels zweier Wasserstoffbrücken mit zwei Molekülen der anderen Schicht verbunden. Das führt insgesamt zu einer Zick-Zack-Kette von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Schichten. Die asymmetrischen Wasserstoffbrücken entstehen dabei durch die Wechselwirkung einer As-OH-Funktion der einen Schicht mit der As=O-Funktion der anderen Schicht. Die [As-OH...O=As]-Bindungslänge beträgt 184.9 pm. Die Chloroliganden weisen von diesem „Kanal“, der aufgrund der Wasserstoffbrücken entsteht, weg. Alle Chloroliganden liegen somit in der äußeren Sphäre eines Schichtpaares **A/B**, wodurch das nächste Schichtpaar **A'/B'** elektrostatisch abgestoßen wird.

Abbildung 3: Kristallstruktur und ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **K13**



Bindungslängen [pm]

Mn-Cl(1)	236.4 (2)
Mn-Cl(2)	239.6 (2)
Mn-O(1)	205.5 (6)
Mn-O(2)	205.3 (6)
As(1)-O(1)	168.0 (6)
As(1)-O(3)	171.5 (7)
As(1)-C(5)	192.6 (10)
As(1)-C(6)	193.5 (10)
As(2)-O(2)	168.2 (6)
As(2)-O(4)	173.7 (6)
As(2)-C(4)	195.1 (9)
As(2)-C(1)	193.4 (9)

Bindungswinkel [°]

O(1)-Mn-O(2)	105.8 (2)
O(1)-Mn-Cl(1)	102.0 (4)
O(1)-Mn-Cl(2)	111.6 (2)
O(2)-Mn-Cl(1)	111.6 (2)
O(2)-Mn-Cl(2)	108.9 (19)
Cl(1)-Mn-Cl(2)	116.4 (9)
As(1)-O(1)-Mn	125.2 (3)
As(2)-O(2)-Mn	128.5 (3)
O(1)-As(1)-O(3)	108.8 (3)
O(2)-As(2)-O(4)	108.9 (19)
O(2)-As(2)-C(1)	112.4 (3)
O(4)-As(2)-C(1)	102.0 (4)
Diederwinkel [°]	
Cl(1)-Mn-O(2)-As(2)	+27.8 (5)
Cl(2)-Mn-O(1)-As(1)	12.5 (4)

C. Aktivierung von H_2O_2 als Oxidationsmittel im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$

In diesem Kapitel werden vier verschiedene Oxidationskatalysen vorgestellt, die alle im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt wurden. Es handelt sich dabei um die Olefinepoxidation, die Oxidation von sekundären Alkoholen, die oxidative Spaltung von Olefinen und die Bromperoxidation von 1,3,5-Trimethoxybenzol. Als Katalysatoren für die Aktivierung von H_2O_2 wurden d^0 -Komplexe der Übergangsmetalle Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram und Rhenium verwendet.

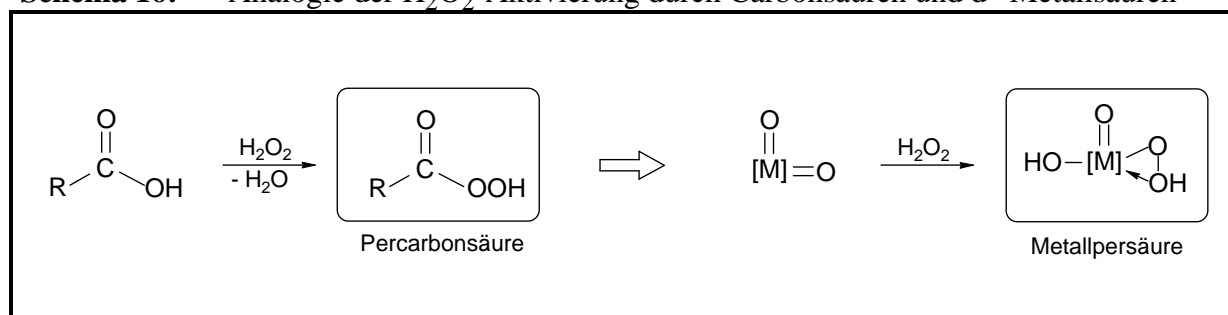
Für den Einsatz von H_2O_2 als Oxidans sprechen dabei mehrere gute Gründe:

- Ausgereifte, preisgünstige industrielle Produktion (AO-Prozeß)
- Leichte und sichere Handhabbarkeit von 30%igem Wasserstoffperoxid
- Hoher Anteil an aktivem Sauerstoff, bezogen auf das Molekulargewicht (47%)
- Einfache Produktabtrennung im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$
- Ökologisch unbedenkliches Reduktionsprodukt H_2O

Aktivierung von H_2O_2 durch d^0 -Metallsäuren

In Analogie zur Substanzklasse der Carbonsäuren, vermögen auch d^0 -Oxokomplexe d-elektronenarmer Übergangsmetalle H_2O_2 für den elektrophilen Sauerstofftransfer zu aktivieren.

Schema 16: Analogie der H_2O_2 -Aktivierung durch Carbonsäuren und d^0 -Metallsäuren



Zusätzliche elektronenziehende Liganden verstärken in den Komplexen die Elektrophilie des Peroxosauerstoffs und erhöhen so deren katalytische Aktivität.

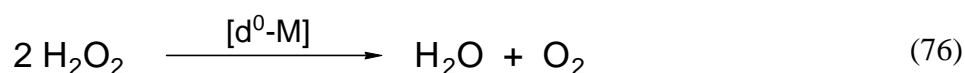
Neben der klassischen elektrophilen Sauerstoffübertragung werden die Peroxoverbindungen der sechsten Nebengruppe in Form von anionischen Peroxokomplexen oder Polyoxometallaten auch für andere Oxidationsreaktionen genutzt. Als Beispiel hierfür sei nur die Oxidation von Alkoholen angeführt, die mit neutralen Komplexen nur unzureichende Ergebnisse liefert.

Mit der nucleophileren Spezies (anionischer Peroxokomplex, Polyoxometallat) verläuft diese Art der Oxidation dagegen äußerst zufriedenstellend. Somit ergibt sich für die verschiedenen Formen von Peroxokomplex-Katalysatoren der d⁰-Metallsäuren ein breites Anwendungsfeld in der Oxidationschemie.

Anforderungen an die Katalysatorliganden im Zweiphasensystem

Um in der Oxidationskatalyse eingesetzt werden zu können, muß der Ligand vor allem folgenden Anforderungen genügen:

- Die Stabilität des Liganden gegenüber den stark oxidativen Reaktionsbedingungen ist Grundvoraussetzung für eine lange Lebensdauer des Katalysators.
- Wünschenswert ist eine Verminderung der bekannten, durch d⁰-Metallzentren initialisierten, radikalischen H₂O₂-Zersetzung^[5c,94]. Die Koordination eines Tensidliganden an das Metallzentrum könnte möglicherweise dessen Redoxpotential beeinflussen.



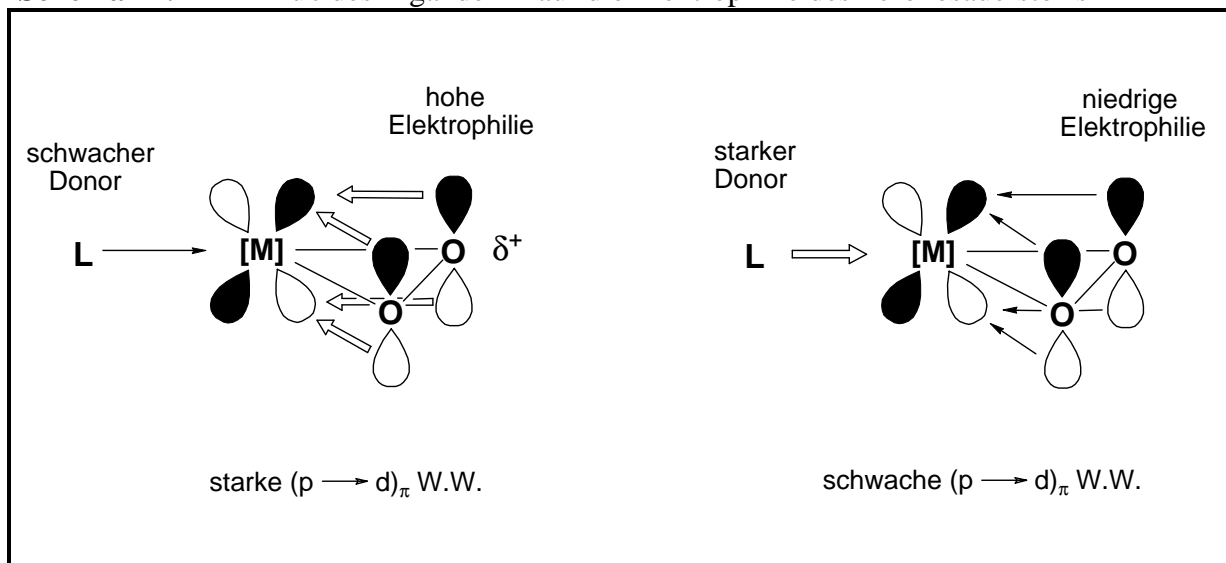
Redoxpotentiale E⁰(eV)^[94,226]: Cr(VI) = 1.33; V(V) = 1.00; Mo(VI) = 0.20; W(VI) = 0.03

Als Konsequenz der Reaktionsführung in einem Zweiphasensystem mit dem Oxidationsmittel in der wäßrigen und dem Substrat in der organischen Phase spaltet sich die Katalyse in zwei Teilgebiete auf: die Phasentransferkatalyse und die sich daran anschließende Oxidationskatalyse.

Phasentransferkatalyse: Eine effiziente Extraktion des Katalysators in die organische Phase findet dann statt, wenn der lipophile Ligand ein höheres Koordinationsvermögen als Wasser besitzt. Dann bleibt die Dissoziation des Liganden minimal und der Metallkomplex wird dauerhaft in homogener Phase mit dem Substrat gehalten.

Oxidationskatalyse: Sie folgt nach dem erfolgreichen Transfer des Katalysators in die organische Phase. Nach der Oxidation durch den Katalysator wird dieser an der Phasengrenzfläche regeneriert. Die Oxidation des Substrats durch den Peroxosauerstoff des Katalysators steht dabei in direktem Zusammenhang mit dem σ-Donorpotential des Liganden. Der Elektronentransfer des Liganden auf das d⁰-Metallzentrum verringert dessen Lewis-Acidität und somit indirekt die Elektrophilie des koordinierten Peroxosauerstoffatoms.

Schema 17: Einfluß des Liganden L auf die Elektrophilie des Peroxosauerstoffs



Will man nun Olefine elektrophil epoxidieren, muß man bei der Wahl des Liganden zwei gegensätzliche Rahmenbedingungen erfüllen. Das Koordinationspotential des Liganden muß ausreichend groß sein, um den Katalysator in die organische Phase zu extrahieren, darf dabei aber aufgrund der Donorwechselwirkung zum Metall dessen Lewis-Acidität nicht zu stark absenken. Das erniedrigt die Elektrophilie des Peroxosauerstoffatoms und vermindert somit die katalytische Aktivität des Metallkomplexes.

1. Metallkomplex-katalysierte Epoxidation mit H_2O_2

Die Katalysatoren sollten bevorzugt die etablierten d^0 -Komplexe des Typs $[MO(\eta^2-O_2)_2(H_2O)L]$ und $[M(O)_2X_2L]$ ($M = Mo, W$) sein. Aber auch Peroxo- und Oxokomplexe des Vanadiums, Chroms und Rheniums wurden hinsichtlich ihres Katalysepotentials überprüft. Der Schwerpunkt bei der Auswahl der Liganden lag bei den tensidartigen Trialkylelementoxiden der fünften Hauptgruppe. Als Modellolefin zur Optimierung der Epoxidationskatalyse diente 1-Octen. Dieses Alken kommt in seinem chemischen Verhalten dem industriell sehr wichtigen Propen nahe, ist aber wesentlich leichter zu handhaben. Die Lösungsmittel des Zweiphasensystems sind Chloroform und Wasser. Die Katalysatortemperatur soll $60^\circ C$ betragen, was sich schon bei früheren Arbeit im eigenen Arbeitskreis bewährt hat^[44,171].

1.1. Metallkomplex-katalysierte Epoxidation von 1-Octen mit H₂O₂

Läßt man äußere Parameter (Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Lösungsmittelgemisch etc.) konstant, so gibt es für die Reaktionsführung grundsätzlich zwei Möglichkeiten, die sich unterschiedlich auf das Katalyseergebnis auswirken^[43,44]:

1. Verwendung eines Überschusses an Oxidans: der H₂O₂-Überschuß bewirkt eine Aktivitätssteigerung und führt zu einer Maximierung des Olefinumsatzes und der TOF.
2. Verwendung eines Überschusses an Olefin: Unter diesen Reaktionsbedingungen ist man in der Lage, die Metall-katalysierte H₂O₂-Zersetzung deutlich zu vermindern und so die Selektivität der Reaktion, bezogen auf umgesetztes H₂O₂, zu erhöhen (siehe Kap. IV.C.1.7. H₂O₂-Zersetzung und Extraktion des Katalysators).

Während sich die erste Reaktionsführung hauptsächlich für den Gebrauch im Labormaßstab eignet, ist die zweite vor allem aus großtechnischer Sicht interessant. Im folgenden sollen beide Verfahrensweisen berücksichtigt werden. Um gleiche Bedingungen bezüglich des Reaktionsmediums zu gewährleisten, wurden unter beiden Reaktionsbedingungen die Volumina der organischen und wäßrigen Phase konstant gehalten. Dazu war es nötig, im Falle der Reaktionsführung bei einem Unterschuß an H₂O₂ ([Olefin] : [H₂O₂] = 4 : 1) die wäßrige 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung mit Wasser auf einen 10%igen Gehalt zu verdünnen. Wie später gezeigt wird, wird das H₂O₂ selbst bei so niedrigen Konzentrationen mit dem besten Katalysator bis auf 0.5 % aufgebraucht. Die Reaktionsselektivität bezüglich des Epoxids liegt allgemein über 97 %.

1.1.1. Untersuchungen mit [MO(η^2 -O₂)₂L_x] als Katalysatorkomplex (M = Mo, W; x = 1, 2)

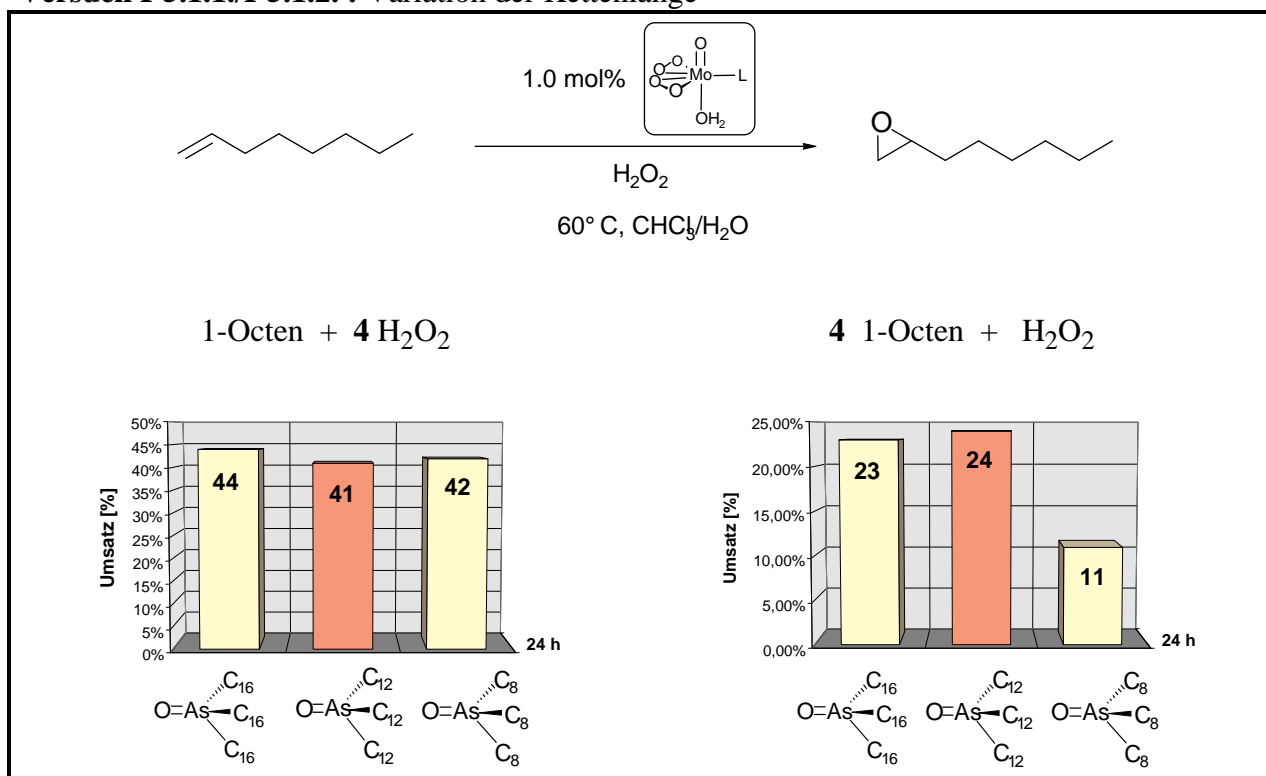
1.1.1.1. Einfluß der Kettenlänge von Trialkylelementoxidliganden

Die Lipophilie der Trialkylelementoxide wird maßgeblich durch die Länge ihrer Alkylketten bestimmt. Somit sind lange Alkylketten des Liganden die Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Extraktion des Katalysators in die organische Phase und damit für die Katalyse. Bis zu welcher Kettenlänge läßt sich die Funktion von Ligandlipophilie und Katalyseaktivität aufrechterhalten? Welche Kettenlänge ist sinnvoll, welche nicht (mehr)? Dieser Frage wurde durch den Einsatz verschiedener Arsanoxide nachgegangen. Da Trialkylarsanoxide bis

einschließlich OAs^nBu_3 gut wasserlöslich sind, wurden die lipophileren OAs^nOct_3 (C_8), $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ (C_{12}) und $\text{OAs}^n\text{Hexadec}_3$ (C_{16}) zu diesem Zweck herangezogen.

Wie aus den Versuchen I-5.1.1. und I-5.1.2. hervorgeht, ist die Verwendung von Dodecylketten völlig ausreichend. Unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen unterscheiden sich die Resultate der Hexadecyl- und Dodecyl-Derivate nicht. OAs^nOct_3 zeigt unter selektiveren Bedingungen (Unterschuß H_2O_2 ; damit Verminderung der H_2O_2 -Zersetzung) nach 24 h deutlich geringere Umsatzzahlen. Dagegen kompensiert ein Überschuß an Wasserstoffperoxid die durch den lipophoberen Liganden verursachte verminderte Katalyseaktivität. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, die Alkylketten ohne Umsatzeinbußen auf Octyl-Reste zu verkürzen.

Versuch I-5.1.1./I-5.1.2. : Variation der Kettenlänge



Insbesondere durch seine einfache Synthese wird $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ zum Liganden der Wahl.

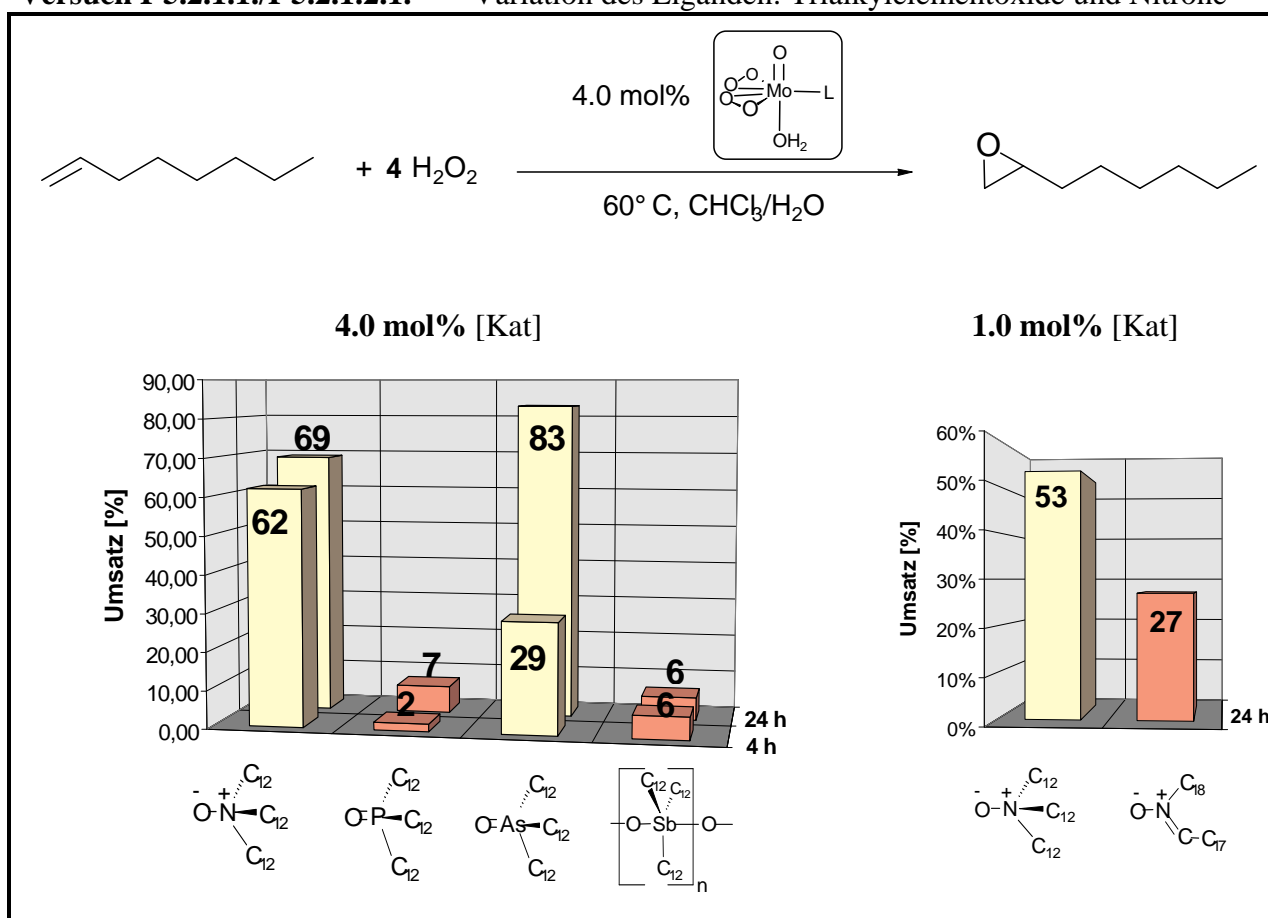
1.1.1.2. Trialkylelementoxide und Arsinsäuren als Liganden: Einfluß der Ligand-Nucleophilie

Wie schon erwähnt, ist die Ligand-Nucleophilie ein wesentlicher Faktor, den man bei der elektrophilen Olefinepoxidation im Auge behalten muß. Anhand identischer Trialkyl-

elementoxide der fünften Hauptgruppe sollte untersucht werden, inwieweit sich die unterschiedliche Nucleophilie des Liganden auf die Katalyse auswirkt.

Das nachfolgende Diagramm der Versuche I-5.2.1.1. und I-5.2.1.2.1. veranschaulicht die diesbezüglichen experimentellen Ergebnisse. Es ist offensichtlich, daß Phosphanoxide aufgrund ihrer geringen Basizität und O-Nucleophilie sehr schlechte σ -Donorliganden darstellen. Ihnen ist es nur in begrenztem Umfang möglich, Aqualiganden am Metallzentrum zu verdrängen und so den Katalysator in die organische Phase zu extrahieren, in der die Sauerstoffübertragung vonstatten geht (siehe. Kap. IV.C.1.1.5. H_2O_2 -Zersetzung und Extraktionsvermögen).

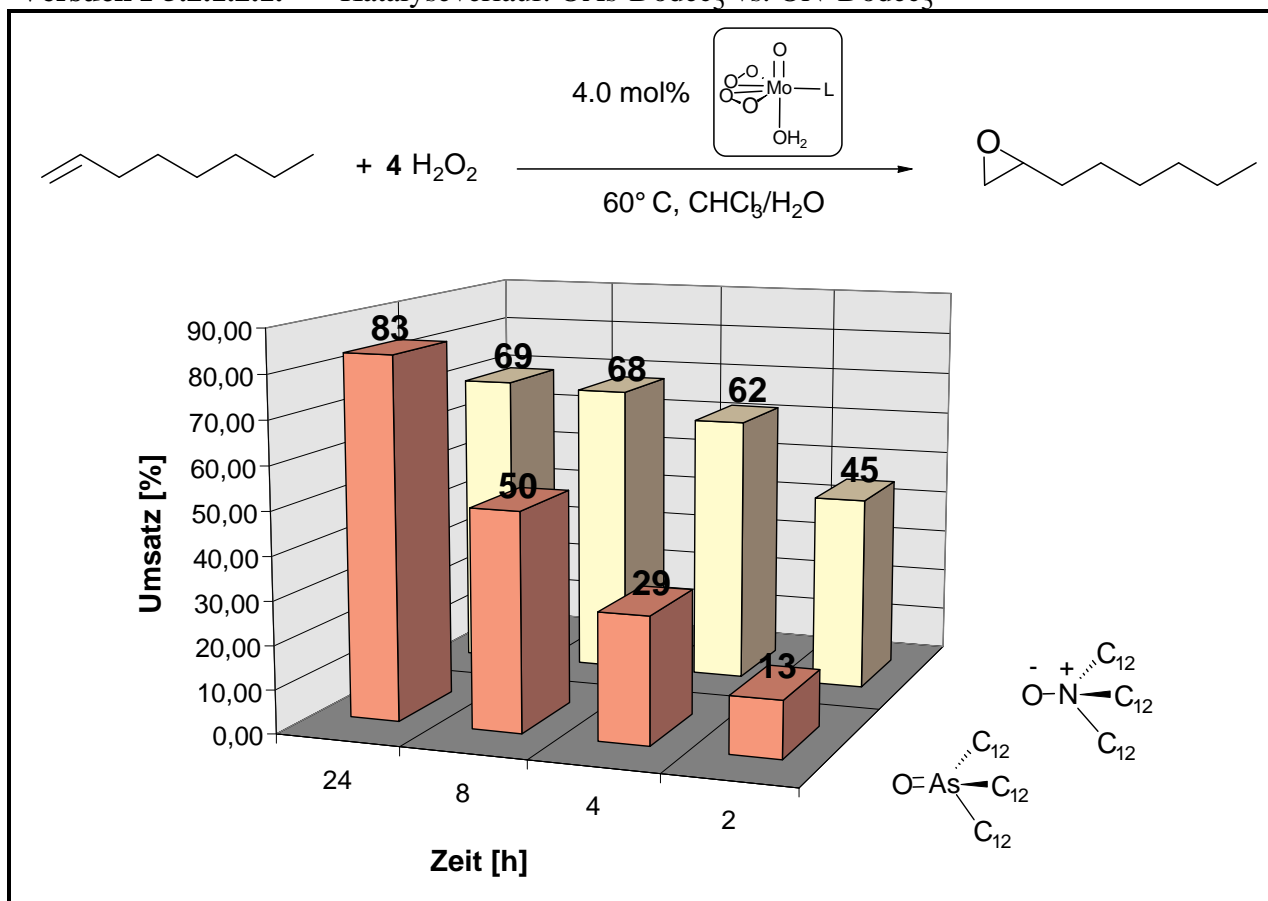
Versuch I-5.2.1.1./I-5.2.1.2.1. Variation des Liganden: Trialkylelementoxide und Nitrone



Der gleiche Sachverhalt gilt auch für das Stibanoxid. Eine während der Dauer der Reaktion farblos verbleibende organische Phase (Molybdänkomplexe des Mimoun-Typs sind intensiv gelb gefärbt) weist darauf hin, daß das polymere Stibanoxid entweder nicht zum Monomer aufgebrochen wird oder aber seine Hydrate und Perhydrate ($\text{R}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$, $\text{R}_3\text{Sb}(\text{OH})(\text{OOH})$, $\text{R}_3\text{Sb}(\text{OOH})_2$) mit nur geringem Koordinationsvermögen gebildet werden. Eine Koordination des Liganden bleibt aus und der Olefinumsatz ist äußerst gering. Als aktivster Katalysator im 4-Stunden-Vergleich geht der Aminoxid-Komplex aus der Versuchsreihe hervor, während der

deutlich in der Reaktivität zurückbleibt. Anscheinend verfügt das Aminoxid über die „genau dosierte“ Nucleophilie, die es ihm ermöglicht, ausreichende Mengen des Mimoun-Komplexes in die Chloroform-Phase zu extrahieren und dabei die Reaktivität des elektrophilen ($\eta^2\text{-O}_2$)-Sauerstoffs nur unwesentlich zu beeinträchtigen. Leider stagniert der Umsatz schon nach wenigen Stunden (Versuch I-5.2.1.2.1.), so daß im Langzeitversuch das thermisch robustere Arsanoxid der Ligand der Wahl ist.

Versuch I-5.2.1.2.1. Katalyseverlauf: $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ vs. $\text{ON}^n\text{Dodec}_3$



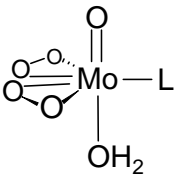
Der oben beschriebene Sachverhalt hat im wesentlichen zwei Gründe:

1. Durch den Einfluß des freien Aminoxids und dessen Katalysator-Komplexes wird H_2O_2 unproduktiv in Luftsauerstoff und Wasser zersetzt (siehe Kap. IV.C.1.1.5.). Die Konzentration des Oxidationsmittels sinkt stärker als es die Olefinepoxidation bedingt. Folglich nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit kontinuierlich ab, bis die Katalyse gänzlich zum Erliegen kommt.
2. Das Aminoxid selbst wird durch Mimoun-Komplexe angegriffen. Wie G. Wahl zeigen konnte^[44], verläuft die Zersetzung nicht über den bekannten „Cope-Mechanismus“.

Möglicherweise erfolgt der Kettenabbau des freien und/oder gebundenen Liganden über einen Mimoun-Komplex-induzierten Radikalkettenmechanismus.

Der Arsanoxid-Komplex zeigt nach dem Aminoxid-Analogon die zweithöchste Aktivität. Sein großer Vorteil besteht in der enormen Widerstandskraft und Langlebigkeit des Liganden. Die Aktivität bleibt über 24 h erhalten und übertrifft nach dieser Zeitspanne sogar die guten Ergebnisse, die schon mit dem Einsatz des Aminoxids erreicht werden. Wie aus der folgenden Tabelle abzuleiten ist, steigt auch beim Arsanoxid-Komplex mit sinkender Olefinkonzentration und fortschreitender Reaktionsdauer die Metall-katalysierte H_2O_2 -Zersetzung deutlich an (Abfall der H_2O_2 -Selektivität von 69 %/8 h auf 25 %/24 h). Allerdings ist die H_2O_2 -Selektivität auch nach 24 h deutlich höher als die des vergleichbaren Aminoxid-Katalysators, so daß noch Wasserstoffperoxid in der Katalyselösung zur Fortführung der Reaktion verbleibt.

Tabelle 6: Ligandabhängigkeit der H_2O_2 -Selektivität bei $[\text{Olefin}] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 4$

	Zeit [h]	H_2O_2 -Selektivität [%]
L = $\text{ON}^n\text{Dodec}_3$	8 24	30 11
L = $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$	8 24	69 25

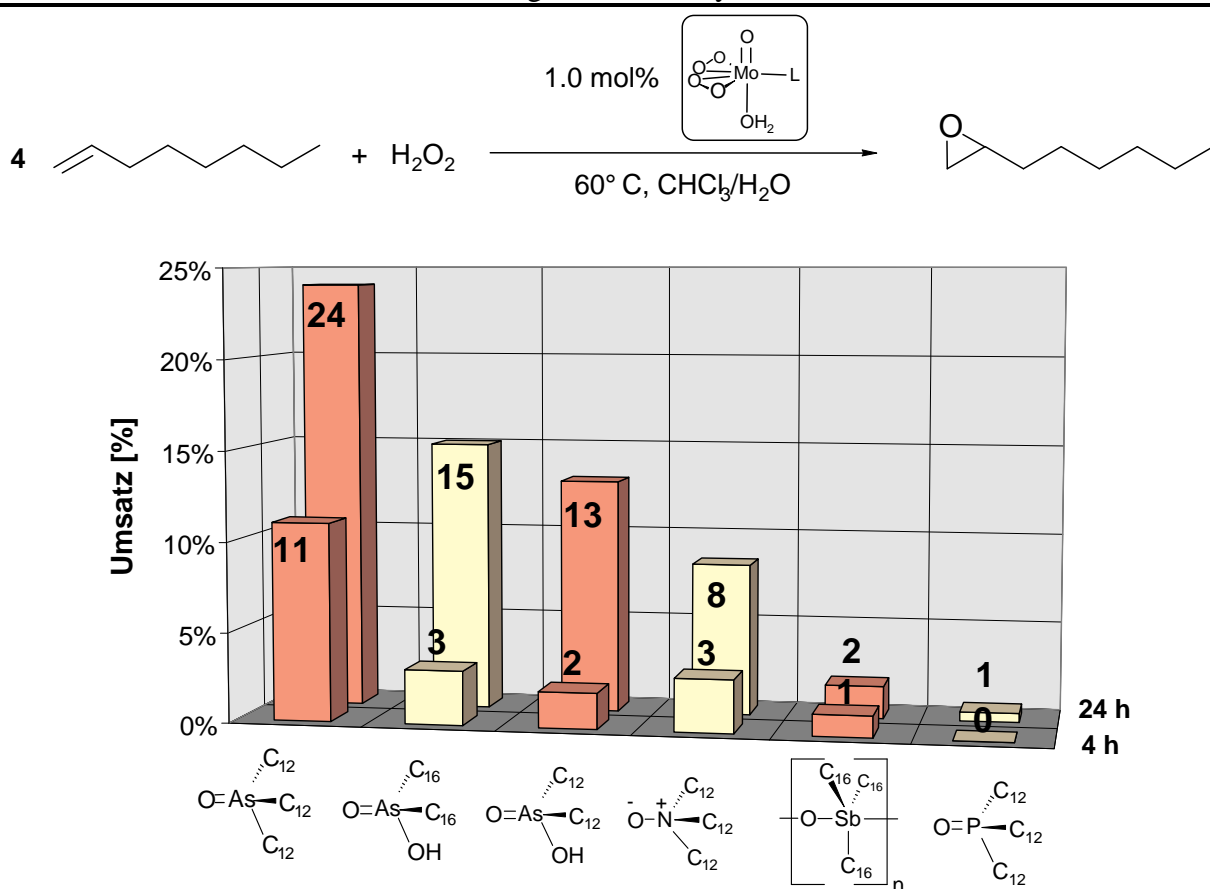
Ändert man die Versuchsbedingungen (Experiment I-5.2.1.2.2.) und arbeitet mit einem Überschuß an Olefin, fällt die Aktivität des Aminoxid- hinter die des Arsanoxid-Katalysators zurück. Augenscheinlich verstärkt das schlechtere Extraktionspotential des Aminoxids (siehe Kap. IV.C.1.1.5.) noch zusätzlich die Verminderung der Katalysatorkonzentration (1.0 mol%) unter den neu gewählten Reaktionsbedingungen. Die Menge des Metallkomplexes in der organischen Phase ist zu gering, um mit dem Arsanoxid-Komplex in Konkurrenz treten zu können. Die schlechten Epoxidationsresultate der Phosphanoxid- und Stibanoxidliganden erfahren auch durch die veränderten Katalysebedingungen erwartungsgemäß keine Verbesserung.

Das Resultat des Arsanoxid-Einsatzes dagegen übertrifft alle Erwartungen. Nach 24 h ist das Wasserstoffperoxid nahezu quantitativ durch Reaktion mit 1-Octen umgesetzt, wobei Nebenreaktionen fast vollständig unterdrückt wurden. Dies belegt auch eine TON (Turnover-Number) von 96, bei unter diesen Reaktionsbedingungen maximal 100 denkbaren Cyclen (Versuch I-5.2.1.2.2.).

Neben den bekannten Trialkylelementoxiden wurden auch langkettige Arsinsäuren als

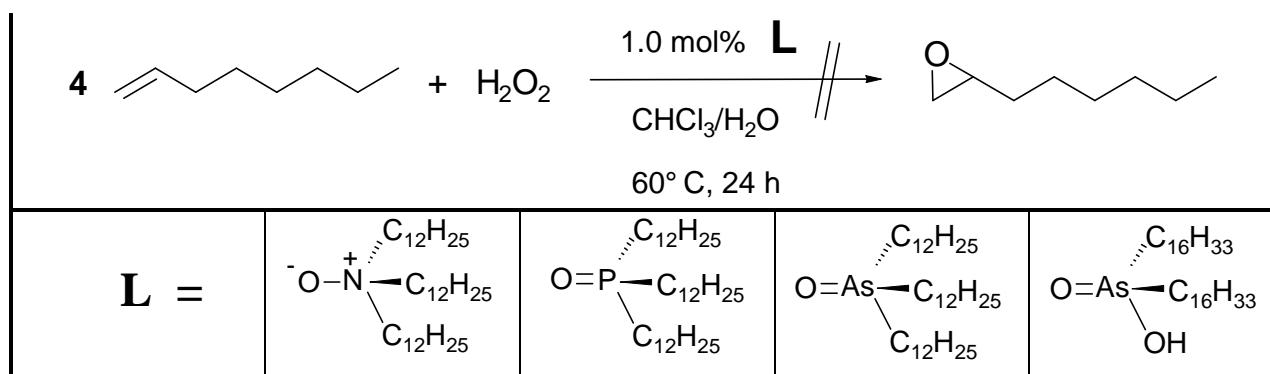
ersetzt. Die Hoffnung war nun, daß im Verlauf der Katalyse die As-OH- zur As-OOH-Funktion perhydrolysiert wird. Diese zusätzliche Hydroperoxogruppe sollte ebenfalls in der Lage sein, Olefine zu epoxidieren, wodurch sich die Katalyse insgesamt beschleunigen würde. Andererseits könnte die eingebaute Säure-Funktion eine Peroxogruppe $\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2)$ zur Hydroperoxogruppe protonieren. Die eingesetzten Arsinsäure-Komplexe sind zwar katalytisch aktiv, liegen in ihrer Reaktivität aber nicht über dem Arsanoxid-Katalysator, sondern weit darunter. Möglicherweise wird durch die Koordination der OH-Funktion in einer denkbaren dimeren Struktur die Lewis-Acidität des Zentralatoms und somit auch die Reaktivität des Katalysators herabgesenkt.

Versuch I-5.2.1.2.2. Variation des Liganden: Trialkylelementoxide sowie Arsinsäuren



In Versuch I-5.7.2. wird bewiesen, daß die katalytische Aktivität nur auf die jeweiligen Mimoun-Komplexe zurückzuführen ist, während die verwendeten freien Liganden über kein Epoxidationspotential im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ verfügen.

Versuch I-5.7.2. Katalyseaktivität der freien Liganden



Dieses Ergebnis ist überraschend, da kurzkettinge Trialkylarsanoxide bzw. Triphenylarsanoxide literaturbekannte Katalysatoren in der Olefinepoxidation sind^[201]. So gelingt in homogener Phase mit Trifluorethanol als Solvens die katalytische Epoxidation von Cycloocten mit H_2O_2 und $^n\text{Bu}_2\text{PhAsO}$ als Katalysator. Bei der Verwendung eines zweimolaren Überschusses an H_2O_2 und einer Katalysatorkonzentration von 2 mol% liegt die Epoxidausbeute nach einer Stunde bei 96 %.

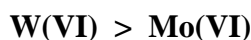
Der Grund für das Fehlen jeglichen Katalysepotentials liegt zum einen in der Verwendung langer Alkylketten, zum anderen an der Reaktionsführung im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$. Die langen Alkylreste stabilisieren und schützen die $[\text{As}=\text{O}]$ -Bindung gegenüber einer Hydrolyse und Perhydrolyse und verhindern auch die Zersetzung des Arsanoxids zur entsprechenden Arsinsäure unter Einwirkung von H_2O_2 . Durch das Arbeiten mit zwei nicht miteinander mischbaren Solventien ($\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$) wird der Kontakt der freien lipophilen Liganden mit Wasserstoffperoxid auf die Phasengrenze beschränkt. So ist es dem Liganden nicht möglich, Hydroxy- in Perhydroxy-Funktionen umzuwandeln, welche für eine Oxidation von Olefinen essentiell sind.

1.1.1.3. Variation des Metallzentrums

Auch bei einer Variation des Metallzentrums bleiben die im vorigen Kapitel aufgezeigten Trends der Liganden erhalten. Wechselt man von einem Überschuß (4 : 1 Olefin) zu einem Unterschuß (1 : 4 Olefin) H_2O_2 im Katalyseansatz, so kehrt sich auch bei den Wolframkomplexen des Mimoun-Typs die Reaktivität der $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ - und $\text{ON}^n\text{Dodec}_3$ -Komplexe um (Versuche I-5.2.1.2.1. und I-5.2.1.2.2.).

Wird die Lewis-Acidität des Zentralatoms des Katalysators als Maßstab für dessen Reaktivität angelegt, so könnte man vermuten, daß Molybdänkomplexe gegenüber ihren Wolfram-Analoga ein höheres Potential besitzen, da sie eine deutlich ausgeprägtere Lewis-Acidität^[94]

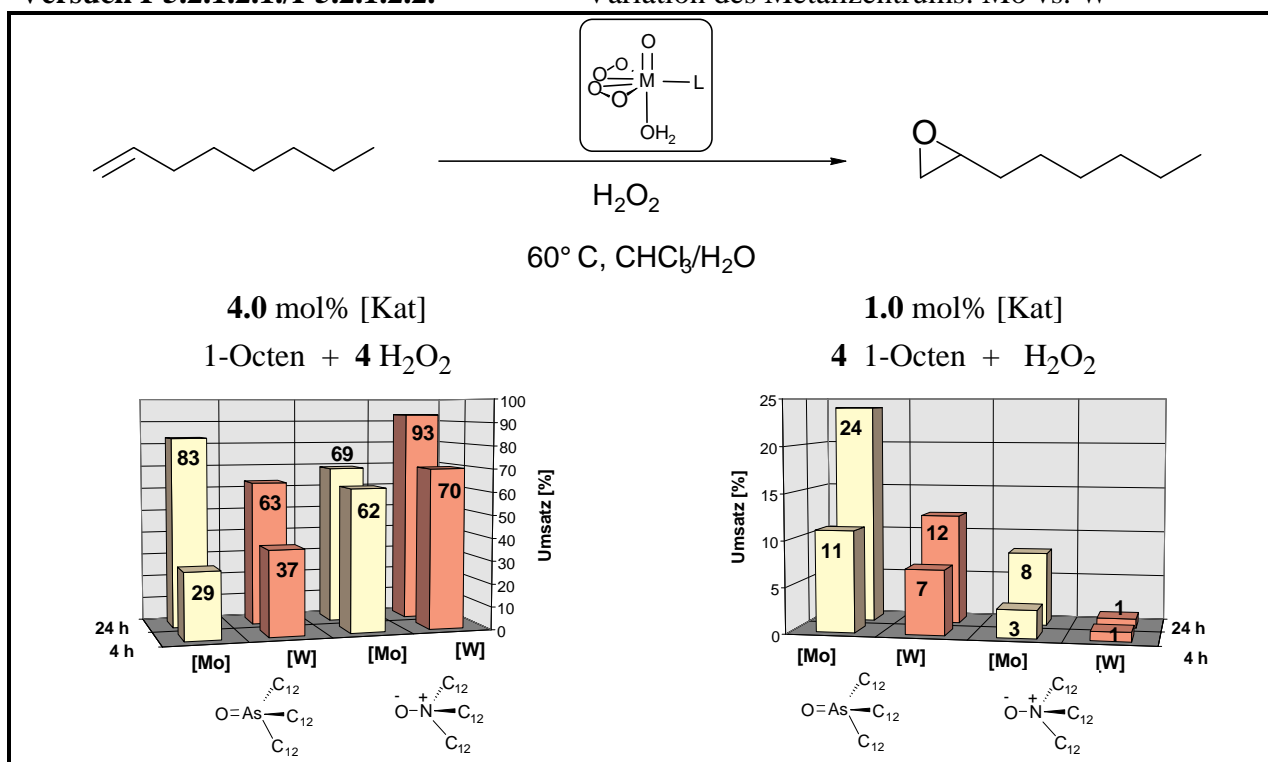
Aktivierung von H_2O_2 aufgrund der Koordination von Wasser an das Zentralatom. Durch die Absättigung der Koordinationssphäre wird die Lewis-Acidität des Metallzentrums herabgesetzt. Da Wolfram die deutlich geringere H_2O -Affinität^[5b] besitzt, wirkt sich dieser Effekt nicht so deutlich aus. Der Wasserligand dissoziiert leichter und ermöglicht so die Entstehung der aktiven Spezies (Monomer oder Dimer, siehe Schema 22, Kap. IV.C.1.1.1.4.). Deswegen wird in der Literatur allgemein folgende Reaktivitätsreihenfolge für die H_2O_2 -Aktivierung postuliert^[5b,6f,97]:



Somit müßten sich mit der Substitution des Molybdäns durch Wolfram die Ergebnisse des vorherigen Kapitels steigern lassen. Die Versuche I-5.2.1.2.1. und I-5.2.1.2.2. geben darüber Aufschluß.

Versuch I-5.2.1.2.1./I-5.2.1.2.2.

Variation des Metallzentrums: Mo vs. W

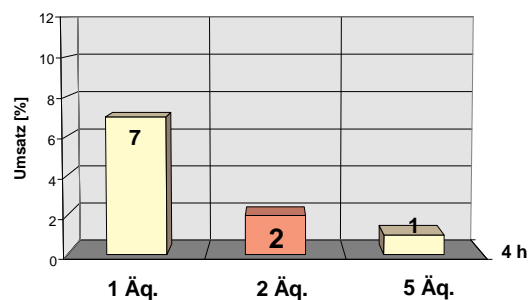
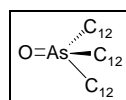
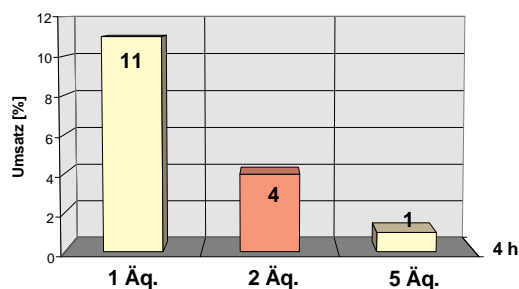
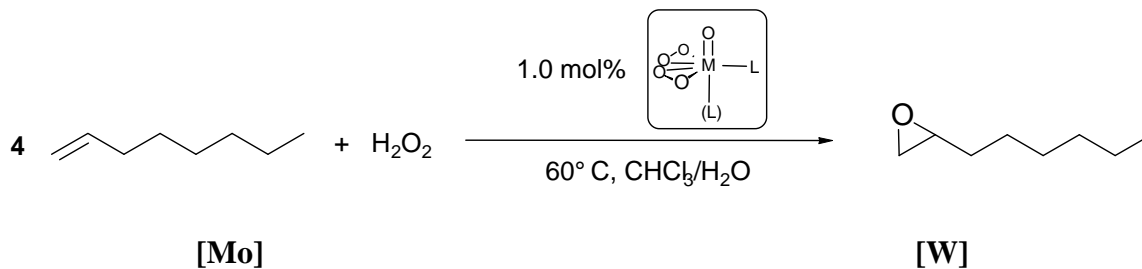


H_2O_2 -Überschuß: Unter diesen Verhältnissen zeigen die Wolframkatalysatoren mit den Liganden $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ und $\text{ON}^n\text{Dodec}_3$ die höhere Aktivität (Umsätze nach 4 h) und bestätigen die bisherige Annahme der höheren Aktivität der Wolframkatalysatoren. Nach 24 h überflügelt der Molybdänkatalysator das Wolfram-Pendant zwar den Umsätzen nach (Arsanoxid-Testreihe), das kann seine Ursache aber in der höheren Metall-katalysierten H_2O_2 -Zersetzung der Wolfram-Spezies haben. Insgesamt geht $[\text{WO}(\text{n}2\text{-O}_2)_2(\text{ON}^n\text{Dodec}_3)](\text{H}_2\text{O})$

H₂O₂-Unterschuß: Wird die Katalyse nach dieser Prämisse ausgeführt, wandelt sich das Bild in jeglicher Hinsicht. Wie schon besprochen (Versuch I-5.2.1.2.2.), zeigen nun die Arsanoxid-Katalysatoren die wesentlich besseren Ergebnisse. Ebenso fällt auf, daß auch die Metallzentren ihre Reaktivitätsreihenfolge vertauschen. Sowohl der Arsanoxid-Komplex als auch der Aminoxid-Komplex des Molybdäns besitzen eine auffallend höhere Reaktivität als ihre Wolfram-Analoga. Allem Anschein nach sind zwei sich ergänzende Faktoren hierfür verantwortlich. Zum einen spielt die allgemein schlechtere Extraktionsfähigkeit der Wolframkomplexe eine Rolle (siehe Kap. IV.C.1.1.5.). Dadurch ergeben sich in der organischen Phase Katalysatorkonzentrationen, die deutlich unter den theoretischen 1.0 mol% liegen. Zum anderen ist die Wolfram-katalysierte H₂O₂-Zersetzung ungleich höher als die des Molybdäns (siehe Kap. IV.C.1.1.5.). Die Beschreitung dieses zweiten Reaktionspfades (H₂O₂-Zersetzung) wirkt sich kontraproduktiv auf die Katalyse aus und dürfte der eigentliche ausschlaggebende Punkt für die schlechteren Resultate sein.

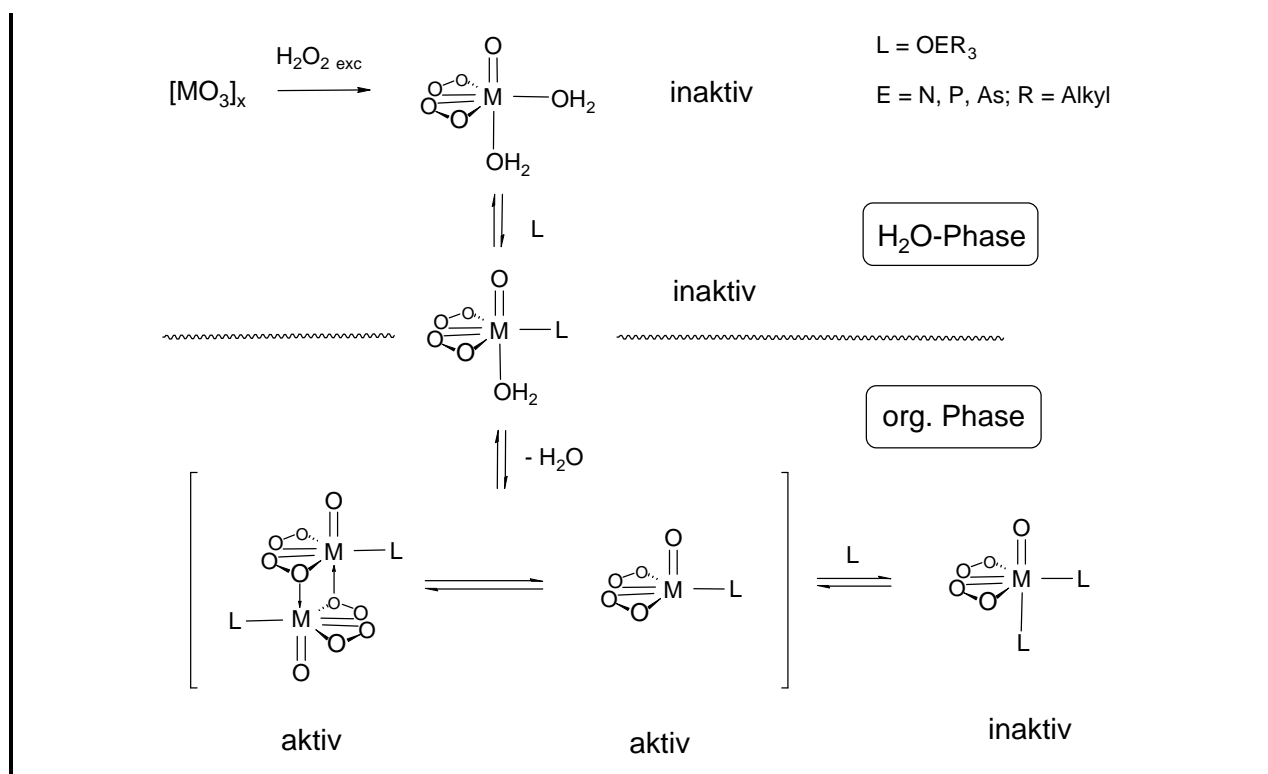
1.1.1.4. Variation der Ligand-Äquivalente

Versuch I-5.4.1. belegt, daß das letztere zutrifft. Mit zunehmender Ligandkonzentration wird für beide Metallzentren (Mo, W) eine deutliche Inhibierung der Katalyse beobachtet.



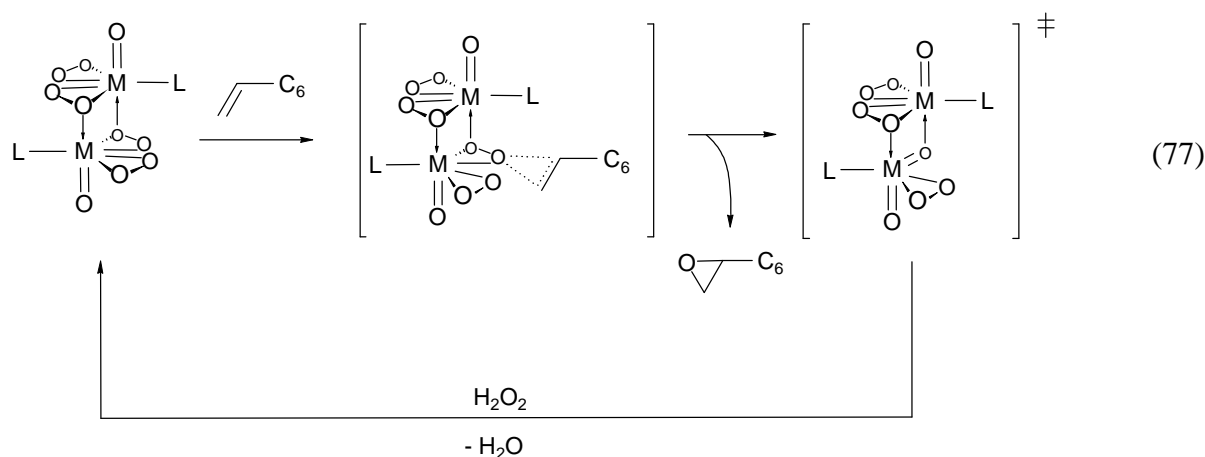
Versuche, Cycloocten stöchiometrisch mit Mimoun-Komplexen $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_2]$ als Oxidans zu epoxidieren, bestätigen diese Katalyseexperimente (siehe Kap. IV.C.1.2.2.). So wird die Epoxidation von Cycloocten durch $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(4\text{-}i\text{Non-pyridin-N-Oxid})_2]$ bei Zugabe weiterer Äquivalente Ligand merklich inhibiert. Verwendet man Chelatkomplexe $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L-L}]$ ($\text{L-L} = \text{Bipy}', \text{DPPM-Oxid}$), so findet überhaupt keine Sauerstoffübertragung statt.

Faßt man die Ergebnisse der katalytischen und stöchiometrischen Experimente zusammen, läßt sich folgendes katalyserelevantes Dissoziationsgleichgewicht für den Katalysator-Komplex aufstellen:



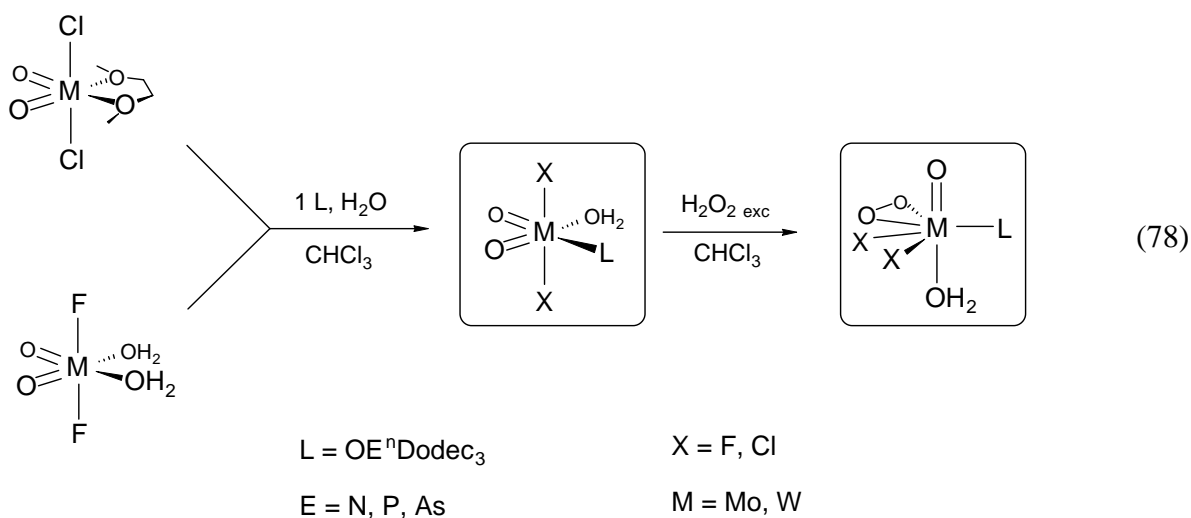
Nach Dichte-Funktional-Rechnungen von R. Stowasser am $[MoO(\eta^2-O_2)_2L]$ -Fragment liegt das Energieminimum der dimeren aktiven Spezies um 66 kJ/mol niedriger als das der monomeren^[202]. Von den Polyoxometallaten des Molybdäns und Wolframs sind diese peroxoverbrückten Strukturen bekannt und auch röntgenstrukturanalytisch belegt^[86-89].

Ab-initio-Untersuchungen am $[H_2PO_4(W_2O_{10})]^-$ -Fragment belegen, daß der verbrückende $\mu^2, \eta^1: \eta^2$ -Peroxoligand durch das zweite Metallfragment, mit dem er verbunden ist, für den Sauerstofftransfer aktiviert ist. Die O-O-Bindung wird durch das zweite Lewis-acide Metallzentrum geschwächt. Die Rechnungen ergaben nun, daß der nicht verbrückende Sauerstoff der $\mu^2, \eta^1: \eta^2$ -Peroxogruppe die größte Aktivierung für eine elektrophile Sauerstoffübertragung erfährt^[203]. Werden diese Erkenntnisse auf neutrale Mimoun-Komplexe übertragen, kann folgende Katalyse-Gleichung aufgestellt werden:



1.1.2. Untersuchungen mit $[M(O)_2X_2L_x]$ als Katalysatorkomplex ($M = Mo, W$; $X = F, Cl$; $x = 1, 2$)

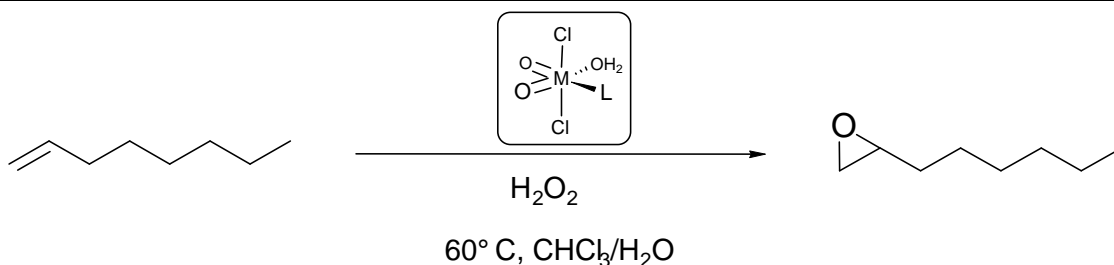
Neben den Tensidliganden wirken auch die anderen Liganden des Katalysators auf dessen Reaktivität ein. Die Substitution einer Peroxo-Funktion durch zwei ebenfalls stark elektronegative Halogenide (F, Cl) ist eine naheliegende Option, um bei sonst gleicher Ligandsphäre die Aktivität des Katalysators zu optimieren. In diesem Zusammenhang ist es von großem Interesse zu wissen, ob die Trends der unterschiedlichen Tensidliganden (OE^nDodec_3) und Metallzentren, die anhand der Mimoun-Komplexe bestimmt wurden, sich ebenfalls auf diesen Katalysatortyp übertragen lassen. Die Katalysatoren werden in situ durch Zugabe der Tensidliganden zu $[M(O)_2Cl_2(dme)]$ bzw. $[M(O)_2F_2(H_2O)_2]$ erzeugt. Im Falle der Dichlorokomplexe wird durch kurzes Evakuieren nach der Addition des Tensids das DME vor dem Start der Katalyse entfernt.



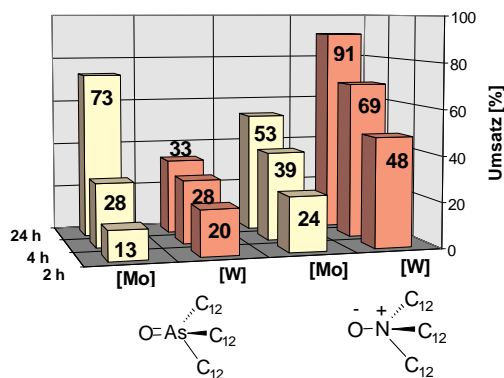
Es sollte insbesondere der Fragestellung nachgegangen werden, inwieweit sich die Perhydrolyseanfälligkeit der in situ erzeugten Katalysatoren bemerkbar macht. Ein Angleichen der Katalyseverläufe an die der entsprechenden Mimoun-Komplexe schon in den ersten Stunden der Reaktion wäre ein deutliches Indiz für eine frühe Perhydrolyse der Katalysatoren. Die Versuche I-5.2.2.1., I-5.2.2.2. und I-5.3.2. sollten darüber Aufschluß geben.

Da die Reaktivität der jeweiligen Phosphanoxid-Komplexe äußerst gering ist, soll hier nicht explizit auf sie eingegangen werden. Betrachtet man die nachfolgenden Experimente, ist unverkennbar, daß die bereits in den Kapiteln IV.C.1.1.1.2/3 (Ligand- und Metallvariation an Mimoun-Katalysatoren) beschriebenen Trends sich vollständig mit denen der Dioxodichloro-Katalysatoren decken.

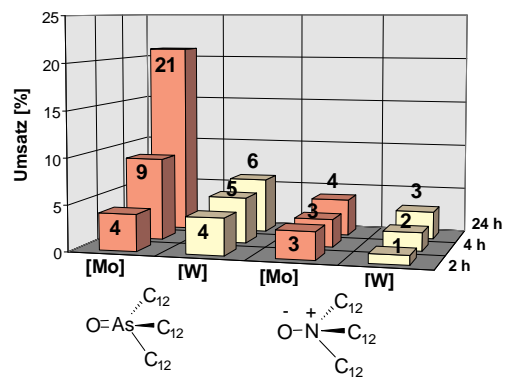
Versuch I-5.2.2.1./I-5.2.2.2. Katalyse mit Komplexen des Typs $[M(O)_2Cl_2(H_2O)L]$



4.0 mol% [Kat]
1-Octen + 4 H₂O₂



1.0 mol% [Kat]
4 1-Octen + H₂O₂

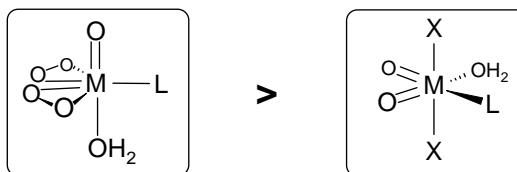


Die Ergebnisse lassen sich kurz zusammenfassen:

Reaktions- bedingungen	Ligand	Metallzentrum	bester Katalysator
H ₂ O ₂ -Überschuß	ONR ₃ > OAsR ₃ R = Dodecyl	W > Mo	[W(O) ₂ Cl ₂ (ON ⁿ Dodec ₃)(H ₂ O)]
H ₂ O ₂ -Unterschuß	OAsR ₃ > ONR ₃ R = Dodecyl	Mo > W	[Mo(O) ₂ Cl ₂ (OAs ⁿ Dodec ₃)(H ₂ O)]

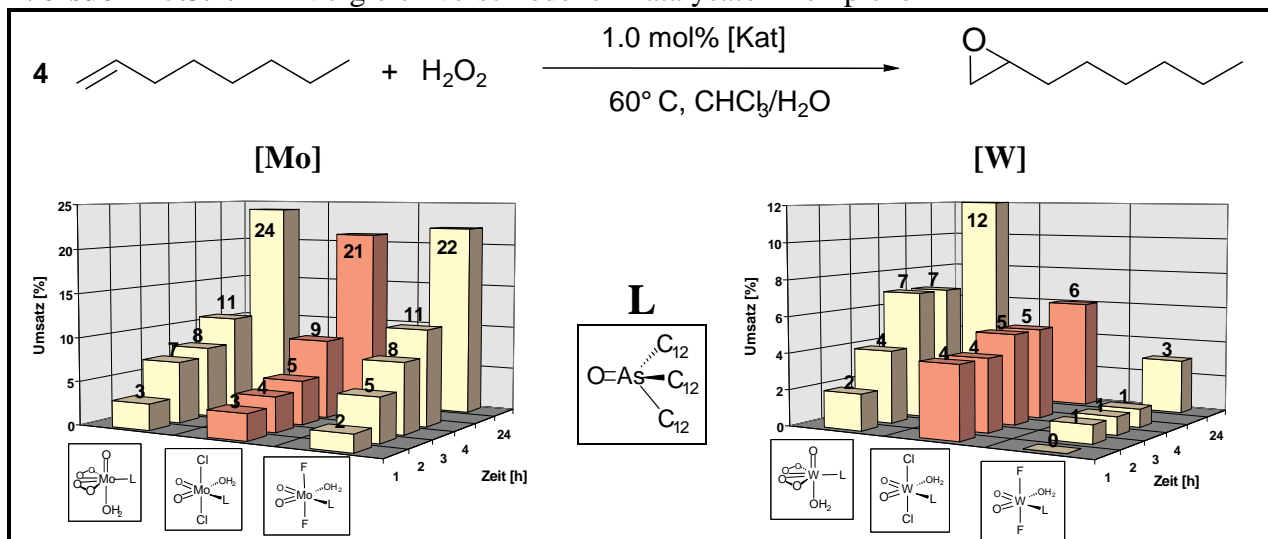
Die Umsätze der einzelnen Metallsäurechloride sind niedriger als die der analogen Mimoun-Komplexe. So wird z.B. mit [WO(η²-O₂)₂(H₂O)(OAsⁿDodec₃)] bei einem Olefin-H₂O₂-Verhältnis von vier zu eins nach 24 h ein Umsatz von 12 % erreicht. Der analoge Dichlorokomplex vermag unter gleichen Bedingungen nur sechs Prozent des Olefins zu oxidieren. Es gilt allgemein:

Aktivität:



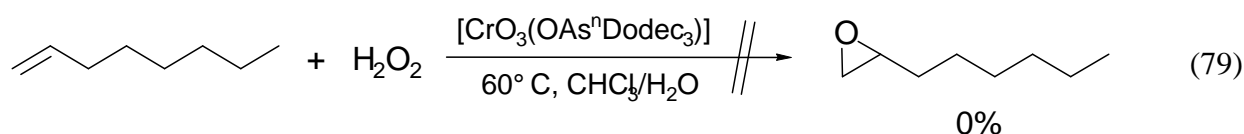
Je schneller der Dihalogeno-Katalysator zum Diperoxokomplex perhydrolysiert wird, desto eher gleicht sich seine Aktivität in der katalytischen Epoxidation derjenigen der jeweiligen Mimoun-Verbindung an. Offensichtlich ist dies auch der Grund für das nahezu identische Katalyseverhalten der drei Molybdänkomplexe [MoO(η²O₂)₂(OAsⁿDodec₃)(H₂O)], [Mo(O)₂F₂(OAsⁿDodec₃)(H₂O)] und [Mo(O)₂Cl₂(OAsⁿDodec₃)(H₂O)] (Versuch I-5.3.2.). Im Gegensatz dazu zeigen die drei Wolfram-Analoga unterschiedliche Reaktivitäten, was auf eine ausgeprägte Perhydrolysestabilität der [W]-X-Bindungen (X = F, Cl) deutet. Nach längerer Katalysedauer sind überwiegend Dihalogenoperoxo-Komplexe als aktive Spezies in der Reaktionslösung vorzufinden. Es überrascht dabei, daß die Lewis-acideren Fluorokomplexe, verglichen mit den korrespondierenden Chloriden, die geringere Reaktivität besitzen. Die Ursache ist wahrscheinlich in einer schlechten Extraktion des Katalysators in die organische Phase zu suchen.

Versuch I-5.3.2. Vergleich verschiedener Katalysator-Komplexe



1.1.3. Untersuchungen mit $[\text{CrO}_3\text{L}_x]$ und $\text{K}[\text{VO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_x]$ als Katalysatorkomplexe

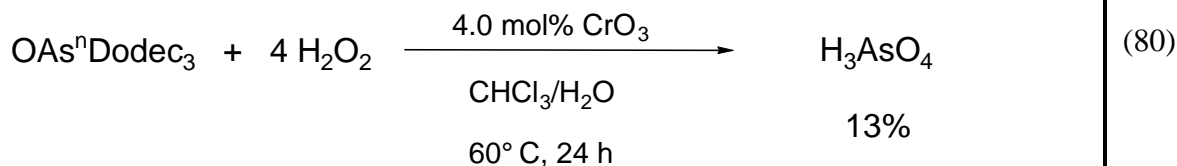
Um die Triade der sechsten Nebengruppe zu komplettieren, wurden auch Epoxidationsversuche mit Cr(VI) durchgeführt. Hierzu wurde der Katalysator durch Reaktion von $[\text{CrO}_3(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ mit H_2O_2 in situ erzeugt. CrO_3 -Verbindungen reagieren unter Peroxideinfluß zu Diperoxokomplexen des Mimoun-Typs, welche je nach zugefügter Ligandmenge sechs- bzw. siebenfach koordiniert sein können. In diesem Fall zeigt der sechsfach koordinierte, tiefblaue Chrom-Katalysator $[\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ überhaupt keine Aktivität.



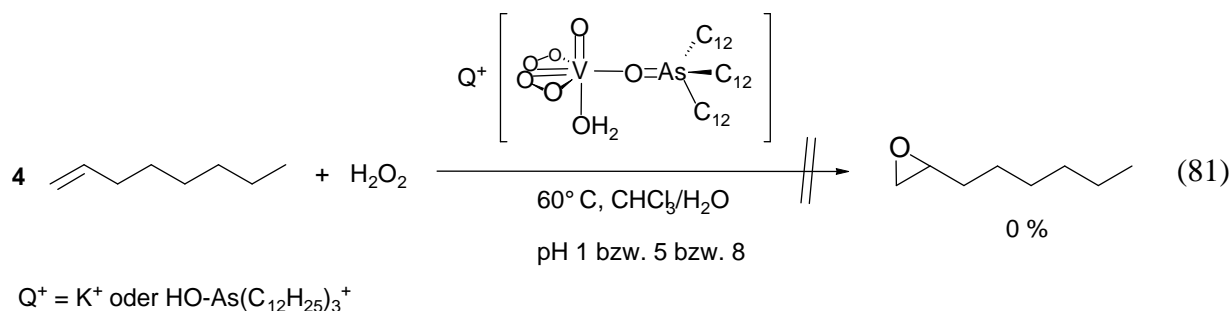
Auch bei sehr hohen Katalysatorkonzentrationen konnte die Bildung von 1-Octenoxid nicht nachgewiesen werden. Was aber sehr wohl beobachtet wurde, war die chrominduzierte katalytische Zersetzung des Liganden $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ (Versuch J-6, Gl. 80). Der Abbau des Liganden konnte durch die Präsenz von Arsen als AsO_3^{3-} in der wäßrigen Phase des Zweiphasensystems verifiziert werden. Dazu wurde die wäßrige Phase nach der Reaktion abgetrennt und ihre Arsenkonzentration durch Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt. Daß der Kettenabbau des Liganden über einen radikalischen Mechanismus verlaufen sollte, scheint angesichts des hohen Redoxpotentials des Cr (VI) eine logische Schlußfolgerung.

Versuch J-6

Zersetzung



Ebenso erfolglos blieben die Versuche, anionische Diperoxokomplexe des Vanadiums, die isoelektronisch zu den bekannten Mimoun-Systemen sind, als Katalysatoren für die 1-Octen-Epoxidation mittels H_2O_2 im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ zu gewinnen. Die Darstellung des Katalysators erfolgte abermals in situ, wobei die wäßrige Lösung von $\text{K}[\text{VO}(\eta^2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit einer Chloroformlösung von $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ versetzt wird. Da wäßrige V(V)- H_2O_2 -Lösungen ein kompliziertes, pH-abhängiges Gleichgewicht verschiedenster V(V)-Peroxo-Spezies ausbilden (Monoperoxo- und Diperoxokomplexe, Dimere etc.), erstreckte sich die Testreihe über einen pH-Bereich von 1 bis 8. Auf diese Weise sollte die eventuell vorhandene Katalyseaktivität anderer Vanadium-Peroxo-Verbindungen mit abgedeckt werden. Allerdings blieb auch hier, wie im Falle des Chroms, der Erfolg aus. Über den getesteten pH-Bereich läßt sich keine Katalyseaktivität der Vanadium-Peroxo-Komplexe feststellen (siehe Exp. Teil Versuch I-5.3.2.).

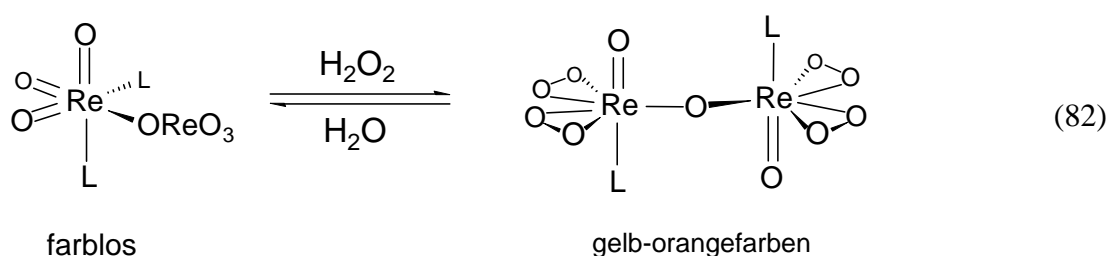


1.1.4. Untersuchungen mit $[\text{Re}_2\text{O}_7\text{L}_2]$ als Katalysator

Das hohe Oxidationspotential des $\text{MTO}/\text{H}_2\text{O}_2$ Systems von W.A. Herrmann ist seit längerer Zeit bekannt und wird auch für die Epoxidation von Olefinen genutzt. Die aktive Spezies ist ein zu den Mimoun-Komplexen isoelektronischer Diperoxokomplex des Rheniums $[\text{ReO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$. Der Arbeitsgruppe um W.A. Herrmann gelang es, neben MTO auch

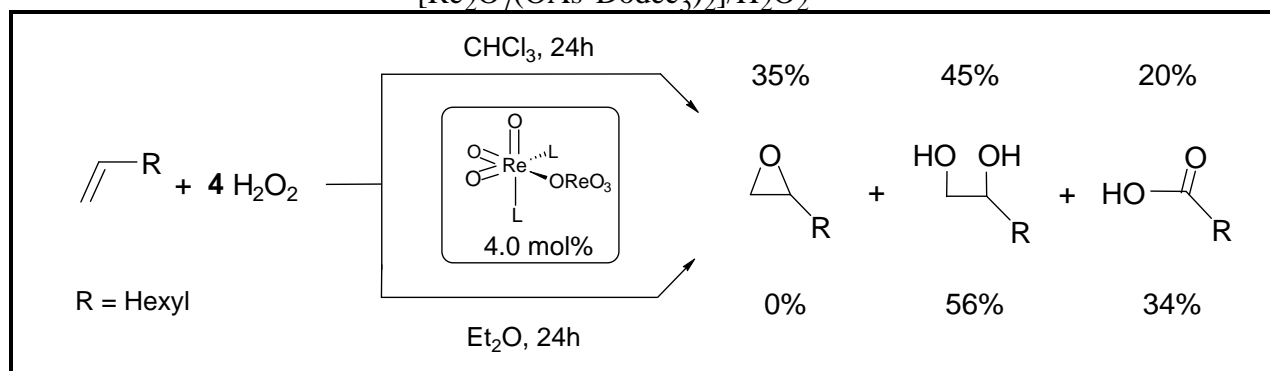
wurde Dirheniumheptoxid Re_2O_7 in essigsauren homogenen Lösungen (Lösungsmittel = Dioxan oder andere H_2O_2 -lösende Ether) in Verbindung mit H_2O_2 als Epoxidationskatalysator eingesetzt. Der große Nachteil der Rhenium-Peroxokomplexe beruht auf ihrer Hydrolyseempfindlichkeit. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, mit hochprozentigen Wasserstoffperoxidlösungen (85%ig) zu arbeiten^[14,205].

Möglicherweise könnte man Re_2O_7 durch Koordination entsprechender Tenside so modifizieren, daß es löslich wird, im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ gegen Hydrolyse geschützt ist und seine Oxidationskraft beibehält. Um dies zu untersuchen, wurde als Katalysator der isolierte Komplex $[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ **K12** eingesetzt. Unter Einwirkung von H_2O_2 entsteht in situ die feuchtigkeitsempfindliche, aktive dimere Peroxo-Spezies $[\{\text{ReO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)\}_2\text{O}]$. Vergleichbare Komplexe ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$) wurden von Herrmann et al. strukturell charakterisiert^[14].



Die Versuche I-5.3.1. und I-5.3.2. geben das enorme Oxidationspotential dieses Systems wieder. Bei einem Überschuß an Wasserstoffperoxid wird das 1-Octen vollständig umgesetzt. Hierbei muß man allerdings die heterogene (Zweiphasensystem: $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (75 %ig)) von der homogenen (Einphasensystem: $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (75%ig)) Reaktionsführung unterscheiden.

Versuch I-5.3.1./I-5.3.2. Epoxidation von 1-Octen mittels

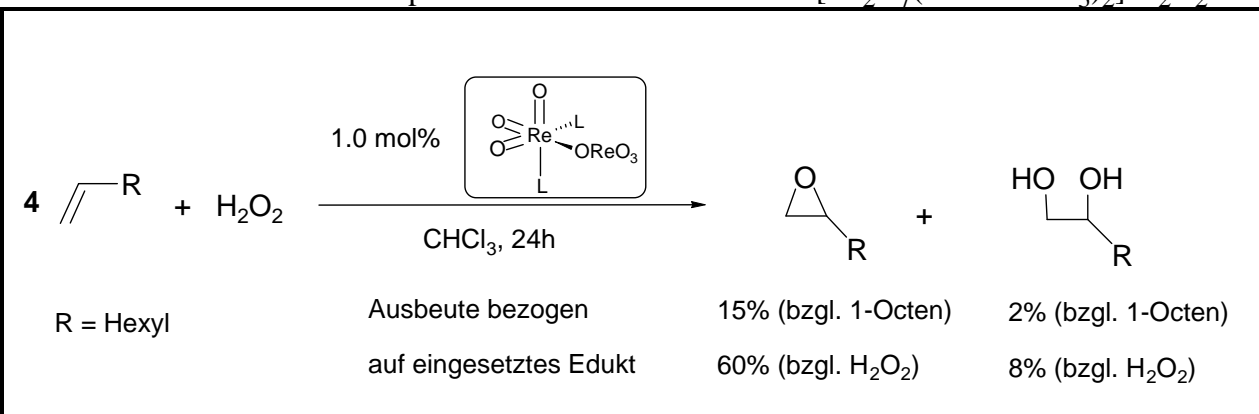


H_2O_2 -Überschuß im Einphasensystem: Das Olefin wird gänzlich epoxidiert und das Epoxid vollständig zum Diol hydrolysiert. Rund ein Drittel des Diols werden anschließend

H₂O₂-Überschuß im Zweiphasensystem: Durch die Abtrennung der wäßrigen Phase wird die Ringöffnung des Oxirans und somit die Olefinspaltung vermindert. Letztlich lassen sich noch 35 % Epoxid nachweisen. Dies verdeutlicht, daß das Diol aus dem Epoxid hervorgeht. Der Anteil der Heptansäure konnte auf 20 % gesenkt werden.

Die Olefinspaltung läßt sich ganz vermeiden, wenn die Katalysatorkonzentration verringert wird und der Katalyse nur ein **Unterschuß an H₂O₂** angeboten wird. Bezüglich der eingesetzten Menge an Peroxid beträgt der Gesamtumsatz 68 %. Dabei werden 60 % des Wasserstoffperoxids für die Bildung des Epoxids herangezogen. Lediglich 8 % des aktiven Sauerstoffs finden sich im Diol wieder.

Versuch I-5.3.1/I-5.3.2. Epoxidation von 1-Octen mittels [Re₂O₇(OAsⁿDodec₃)₂]/H₂O₂

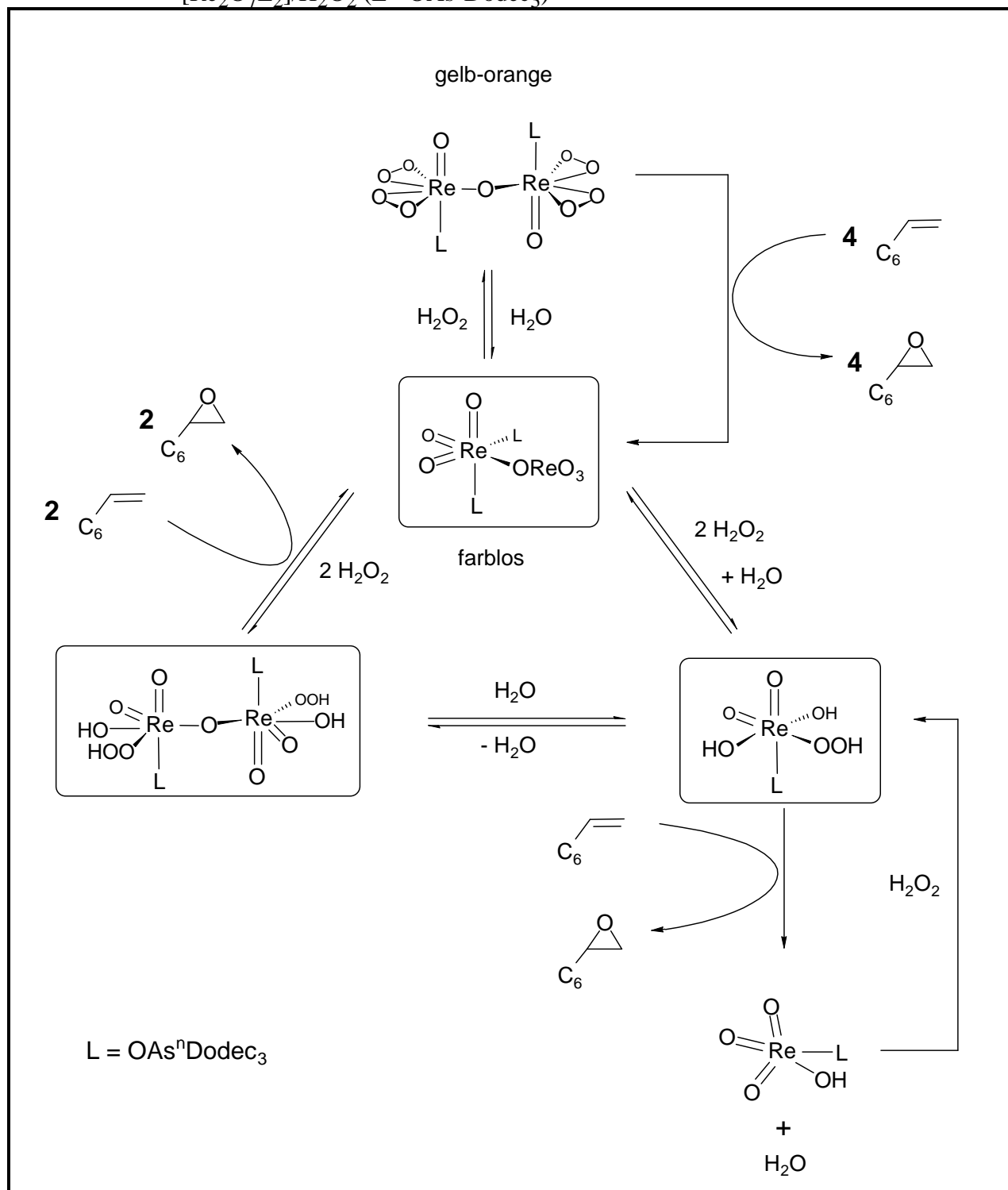


Um den Wassergehalt in den Katalyseansätzen so niedrig wie möglich zu halten, da sonst eine Hydrolyse des Katalysators eintreten könnte, wurde hochkonzentriertes 75%iges wäßriges H₂O₂ benutzt. Nach Zugabe des Wasserstoffperoxids zur Reaktionslösung färbt der Rheniumkomplex [{ReO(η²-O₂)₂(OAsⁿDodec₃)₂}₂O] die organische Phase gelb-orange (chromophore Gruppe: [Re(η²-O₂)]). Bei allen Versuchen entfärbt sich das Gemisch nach ca. fünf Minuten und zeigt damit die Hydrolyse des Katalysators (siehe Gl. 82) an. Es bleibt nun noch die Frage zu klären, wie trotz der raschen „Zerstörung“ des Katalysators so hohe Umsätze erreicht wurden.

Die Katalyse an sich belegt, daß die Tensidliganden am Rhenium koordiniert sein müssen, sonst wäre die Epoxidation des Olefins in der organischen Phase nicht möglich. Die farblose Katalyselösung gibt einen Hinweis auf einen Sauerstofftransfer oder die Hydrolyse des Katalysators. Die Sauerstoffübertragung scheint in diesem Fall nicht aus einer (η²-O₂)-Funktion heraus stattzufinden. Referenzversuche ohne H₂O₂ konnten bekräftigen, daß die Epoxidation auch nicht durch den eingesetzten Oxokomplex [Re₂O₇(OAsⁿDodec₃)₂] erfolgen kann. Die Sauerstoffübertragung sollte also aus einer monomeren bzw. dimeren [Re]-OOH-Einheit heraus stattfinden! Diese Wahrscheinlichkeit wird durch Arbeiten von W. Adam et al.

fand er Hinweise auf eine reaktive, ungesättigte $[\text{Re}(\text{O})_2(\text{OOH})(\text{CH}_3)]$ -Spezies als sauerstofftransferierende Verbindung^[204]. Somit ergibt sich für die Epoxidation mittels $\text{Re}_2\text{O}_7\text{L}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ folgendes Bild:

Schema 19: Hypothese zum Katalysegleichgewicht bei der Epoxidation mit $[\text{Re}_2\text{O}_7\text{L}_2]/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{L} = \text{OAs}^n\text{Dodec}_3$)



1.1.5. Metall-katalysierte H_2O_2 -Zersetzung und Komplexextraktion

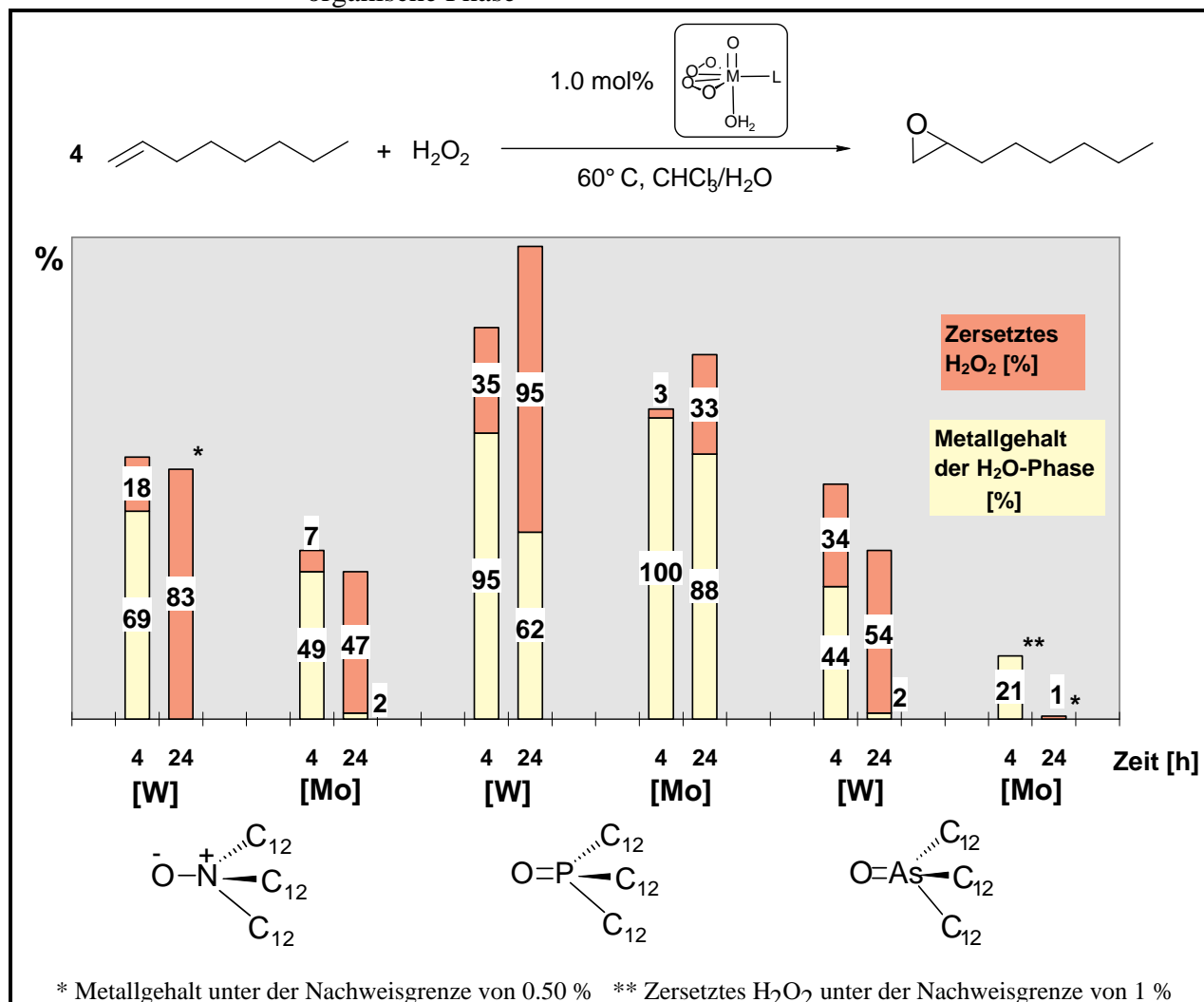
Aus technischer Sicht ist nicht nur die Aktivität eines Katalysators mit Blick auf das Produkt von entscheidender Bedeutung, sondern auch die Selektivität und die Umweltverträglichkeit der Gesamtreaktion. Aus diesem Grund wurden in den folgenden Versuchen die wäßrigen Phasen (potentielles Abwasser) der Reaktionsgemische bezüglich ihres Metall- bzw. Ligandgehalts und der Menge an unverbrauchtem H_2O_2 untersucht. So erhielt man Informationen über die Extraktionskraft und eventuelle Zersetzung der Tensidliganden und das Ausmaß der unerwünschten Metall-katalysierten H_2O_2 -Spaltung in Sauerstoff und Wasser. Im Hinblick auf eine großindustrielle Anwendung ist der Verbrauch an Peroxid ein bestimmender Kostenfaktor. Die Daten aus diesen Versuchen geben ebenfalls Einblick in die unterschiedlichen Reaktivitäten der Katalysatoren und helfen, diese zu verstehen. Ein Komplex mit hoher H_2O_2 -Zersetzungsrate und geringer Extraktion in die organische Phase wird zwangsläufig schlechte Katalyseresultate liefern.

In keinem der Versuche konnten in der wäßrigen Phase mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) Überreste des Liganden nachgewiesen werden. Im Falle der potentiell toxischen Trialkylarsanoxide bzw. ihrer Abbauprodukte ist dieser Befund unter ökologischen Aspekten besonders wichtig. Eine kostspielige Dekontamination des Abwassers ließe die großtechnische Anwendung eines solchen Verfahrens scheitern.

Komplexe des Typs $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OE}^n\text{Dodec}_3)]$

In Versuch I-5.7.1.1. wurden die Tensidliganden auf ihre Extraktionsfähigkeit und die entsprechenden Mimoun-Komplexe auf ihre Effizienz hinsichtlich der H_2O_2 -Selektivität untersucht. Die Extraktion der Metallkomplexe in die organische Phase wurde anhand des Metallgehalts der wäßrigen Phase verfolgt, der mittels AAS bestimmt wurde. Der Restgehalt an Wasserstoffperoxid in der wäßrigen Katalyselösung wurde durch cerimetrische Titration bestimmt.

Versuch I-5.7.1.1. H_2O_2 -Zersetzung und Extraktion der Mimoun-Komplexe in die organische Phase



Die Ergebnisse lassen sich zu folgenden Aussagen zusammenfassen:

$[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OE}^n\text{Dodec}_3)]$	Ligand	Metallzentrum
Extraktionsfähigkeit	$\text{OAsR}_3 > \text{ONR}_3 \gg \text{OPR}_3$	Mo > W
H_2O_2 -Zersetzung	$\text{OPR}_3 > \text{ONR}_3 \gg \text{OAsR}_3$	W > Mo

Das Extraktionsverhalten folgt der Protonenaffinität der Liganden und damit in erster Näherung der O-Donorstärke, die in der Reihenfolge $\text{As} > \text{N} \gg \text{P}$ abnimmt. Die geringe Basizität der Phosphanoxide führt zu einer unzureichenden Substitution der Wasserliganden

selbst nach vier Stunden nur zu fünf Prozent erfolgt ist und auch nach 24 h nur ein Drittel des chloroformlöslichen Phosphanoxid-Komplexes in der organischen Phase vorliegt. Hingegen ist bei $\text{ON}^n\text{Dodec}_3$ und $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ die Extraktion nach 24 h quantitativ. Das schlechte Extraktionspotential des Phosphanoxids spiegelt sich in den schlechten Katalyseergebnissen wider und verdeutlicht, wie hoch der Anteil der Phasentransferkatalyse am Erfolg des Gesamtprozesses ist. Auffallend ist, daß die H_2O_2 -Zersetzung nicht direkt proportional mit dem Metallgehalt der wäßrigen Phase zunimmt. So sind bei $[\text{Mo}]\text{-OPR}_3$ ($[\text{M}] = [\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$) nach 24 h, angesichts eines Metallgehalts von 88 % (der Theorie), nur 33 % H_2O_2 zersetzt. Der analoge Wolframkomplex spaltet das Peroxid trotz besserer Extraktion nahezu quantitativ. Weiter ist aus Versuch I-5.7.1.1. ersichtlich, daß bei $[\text{W}]\text{-OPR}_3$, trotz höherer Metallkonzentration in der wäßrigen Phase (95 %) die gleiche Menge an Sauerstoff frei wird, wie bei der Katalyse mit $[\text{W}]\text{-OAsR}_3$. Die Gesamtzerersetzung des Wasserstoffperoxids muß demnach von mehreren Spezies ausgehen:

1. $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: Wie schon G. Wahl ($\text{M} = \text{Mo}$) nachweisen konnte, vermögen Aqua-Mimoun-Komplexe H_2O_2 in Wasser und Sauerstoff aufzuspalten. Nach den Ergebnissen der Phosphanoxid-Komplexe läßt sich hierfür die nachstehende Reihenfolge aufstellen^[44]:

H_2O_2 -Zersetzung durch $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	W >> Mo
---	----------------------

2. **Freier Ligand OER_3 ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$):** Das Experiment I-5.7.2. gibt den Anteil des freien Liganden an der Freisetzung von elementarem Sauerstoff an. Der Beitrag des Phosphanoxids ist gering. Der Wert des Arsanliganden liegt nur wenig höher, obwohl das Arsanoxid quantitativ am Metallzentrum koordiniert ist und somit das Extraktionsvermögen exzellent ist.

Versuch I-5.7.2. H_2O_2 -Zersetzung durch freie Liganden

$4 \text{ CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[60^\circ \text{ C, 24 h}]{1.0 \text{ mol\% L, CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		
L	Zeit [h]	H_2O_2 zersetzt [%]
$\text{ON}^n\text{Dodec}_3$	24	36
$\text{OP}^n\text{Dodec}_3$	24	4
$\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$	24	5

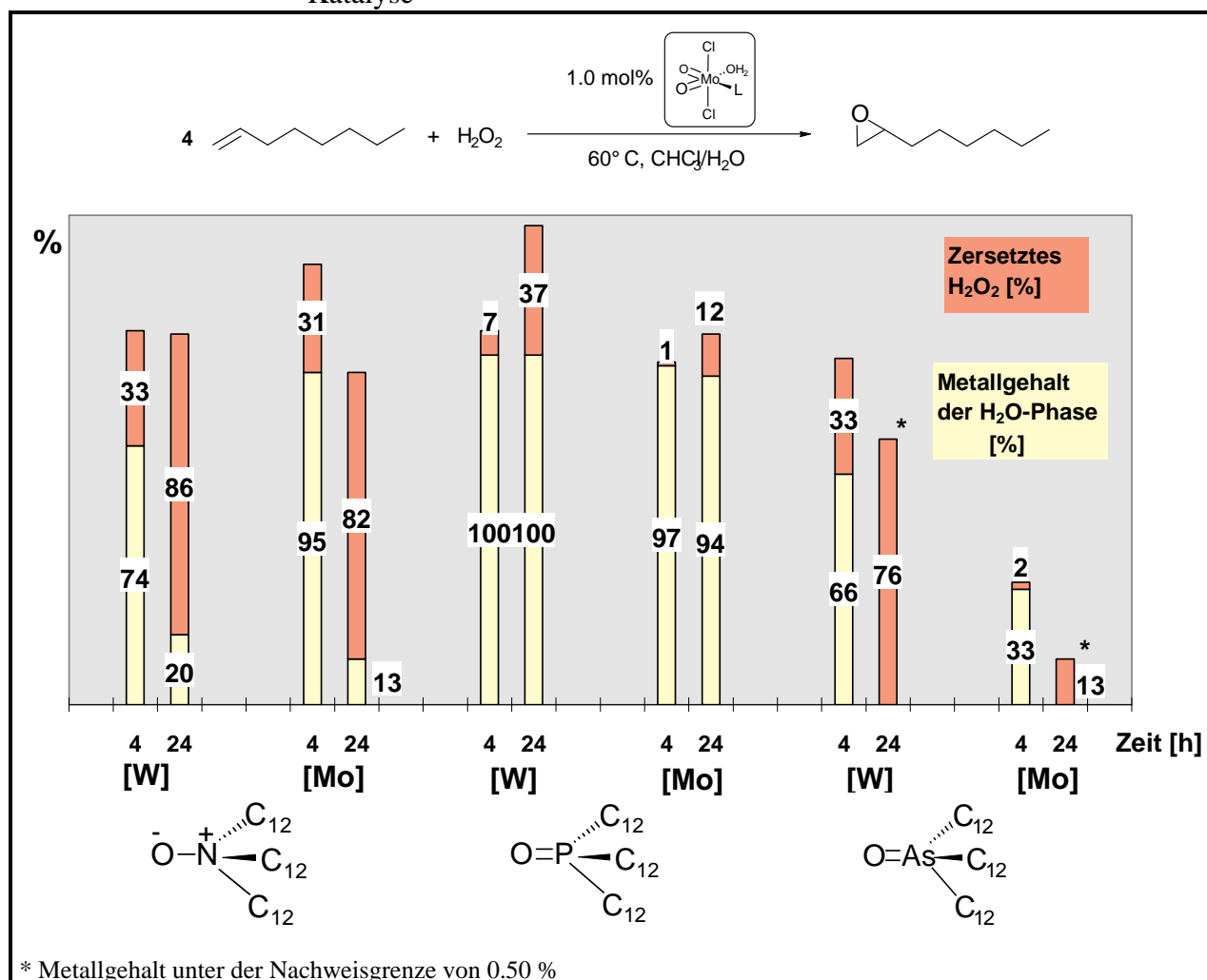
Es ist umso erstaunlicher, daß $\text{ON}^n\text{Dodec}_3$ bzw. dessen Zerfallsprodukte im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ das Wasserstoffperoxid in nicht vernachlässigbarer Weise spaltet (36 %/24 h) und so einen erheblichen Beitrag zum unproduktiven Zerfall des Oxidationsmittels leistet.

3. $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OE}^n\text{Dodec}_3)]$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$): Aufgrund der geringen Koordinationsneigung des Phosphanoxids ist das H_2O_2 -Zersetzungspotential der entsprechenden Mimoun-Komplexe nur schwer mit den anderen Katalysatoren zu vergleichen und kann deshalb nur grob geschätzt werden. Bei der Einordnung der beiden anderen Tensidkomplexe ist die ausgeprägtere Fähigkeit, Wasserstoffperoxid zu spalten, offensichtlich den Aminoxid-Katalysatoren zu eigen. Mit nur 1 % H_2O_2 -Verlust ist es bei $[\text{Mo}]\text{-OAsR}_3$ gelungen, die unerwünschte Nebenreaktion durch geeignete Versuchsbedingungen zu inhibieren. Die H_2O_2 -Selektivität der Katalyse ist nahezu quantitativ! Dieser Tatsache und der enormen Extraktionskraft des Arsanoxids ist es zuzuschreiben, daß die Arsanoxid-Komplexe unter den gewählten Reaktionsbedingungen (H_2O_2 -Unterschuß) in ihren Resultaten die Aminoxid-Katalysatoren übertreffen, und das, obwohl sie für sich genommen die inaktiveren Katalysatoren darstellen (siehe Kap. IV.C.1.1.1.3.). Generell gilt für alle drei Tensidliganden, daß die Wolframkomplexe wesentlich mehr Peroxid zersetzen als ihre Molybdän-Analoga. Somit gilt folgende Abstufung der Reaktivität:

H_2O_2 -Zersetzung durch $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OE}^n\text{Dodec}_3)]$	$\text{ONR}_3, \text{OPR}_3 \gg \text{OAsR}_3$ $\text{W} \gg \text{Mo}$
--	--

Komplexe des Typs $[M(O)_2Cl_2(H_2O)(OE^nDodec_3)]$

Versuch I-5.7.1.2. Extraktion und H_2O_2 -Zersetzung der Dichlorokomplexe während der Katalyse

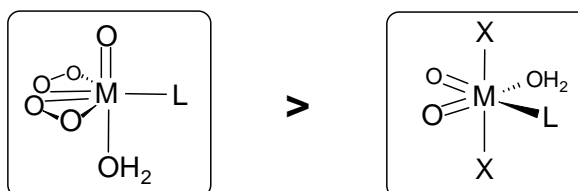


Die Auswertung der Versuchsreihe I-5.7.1.2. ergab, daß die Trends der Mimoun-Komplexe größtenteils auch auf diesen Katalysator-Typ übertragbar sind. Dies ist verständlich, da insbesondere die Molybdänkomplexe der Perhydrolyse zum Mimoun-Komplex und HCl unterliegen.

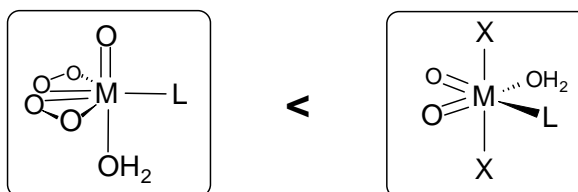
$[MO(\eta^2-O_2)_2(H_2O)(OE^nDodec_3)]$	Ligand	Metallzentrum
Extraktionsverhalten	$OAsR_3 > ONR_3 \gg OPR_3$	Mo > W
H_2O_2 -Zersetzung	$ONR_3 \gg OAsR_3 \geq OPR_3$	W >> Mo

Der einzige Unterschied zu den Mimoun-Komplexen besteht in der äußerst geringen H_2O_2 -Zersetzung bei Einsatz von Phosphanoxid als Tensidligand (Mo: 12 %/24 h; W: 37 %/24 h). Sieht man sich die einzelnen Ergebnisse näher an und vergleicht sie mit den Daten der entsprechenden Diperoxokomplexe, bemerkt man allgemein eine geringere Extraktion und ein größeres H_2O_2 -Zersetzungspotential der Dichloro-Katalysatoren:

Extraktion:



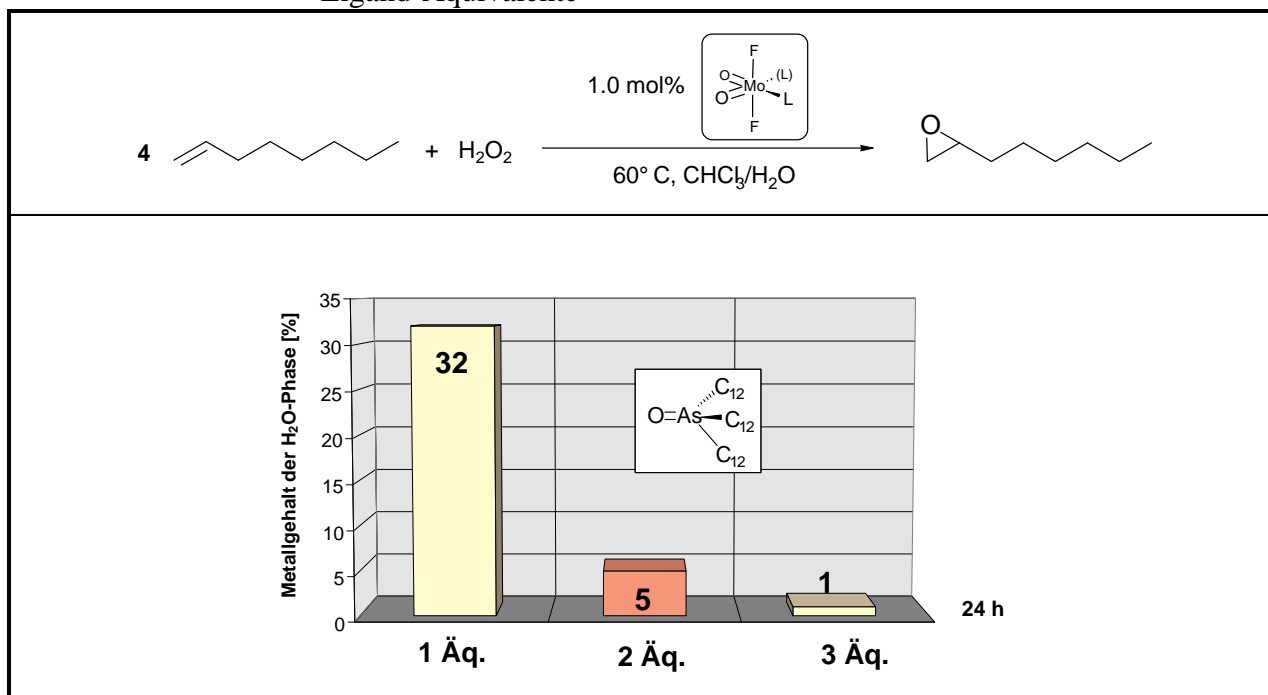
H_2O_2 -Zersetzung:



In Anbetracht dieser Ergebnisse sind die Mimoun-Komplexe den Dihalogenkomenplexen als Katalysatoren vorzuziehen.

Wie zu erwarten war, werden die Komplexe, die zwei Tensidliganden koordinieren, wesentlich besser in die organische Phase überführt als die jeweiligen monosubstituierten (Experiment I-5.7.1.3.). Die Zugabe weiterer Ligandäquivalente verbessert so die Phasentransferkatalyse. Allerdings wird die Epoxidationskatalyse verlangsamt, da der negative Effekt eines zusätzlichen σ -Donors am Metallzentrum den Katalysator in seiner Reaktivität einschränkt (siehe Kap. IV.C.1.1.1.4.).

Versuch I-5.7.1.3. Katalysatorextraktion in Abhängigkeit von der Anzahl der Ligand-Äquivalente

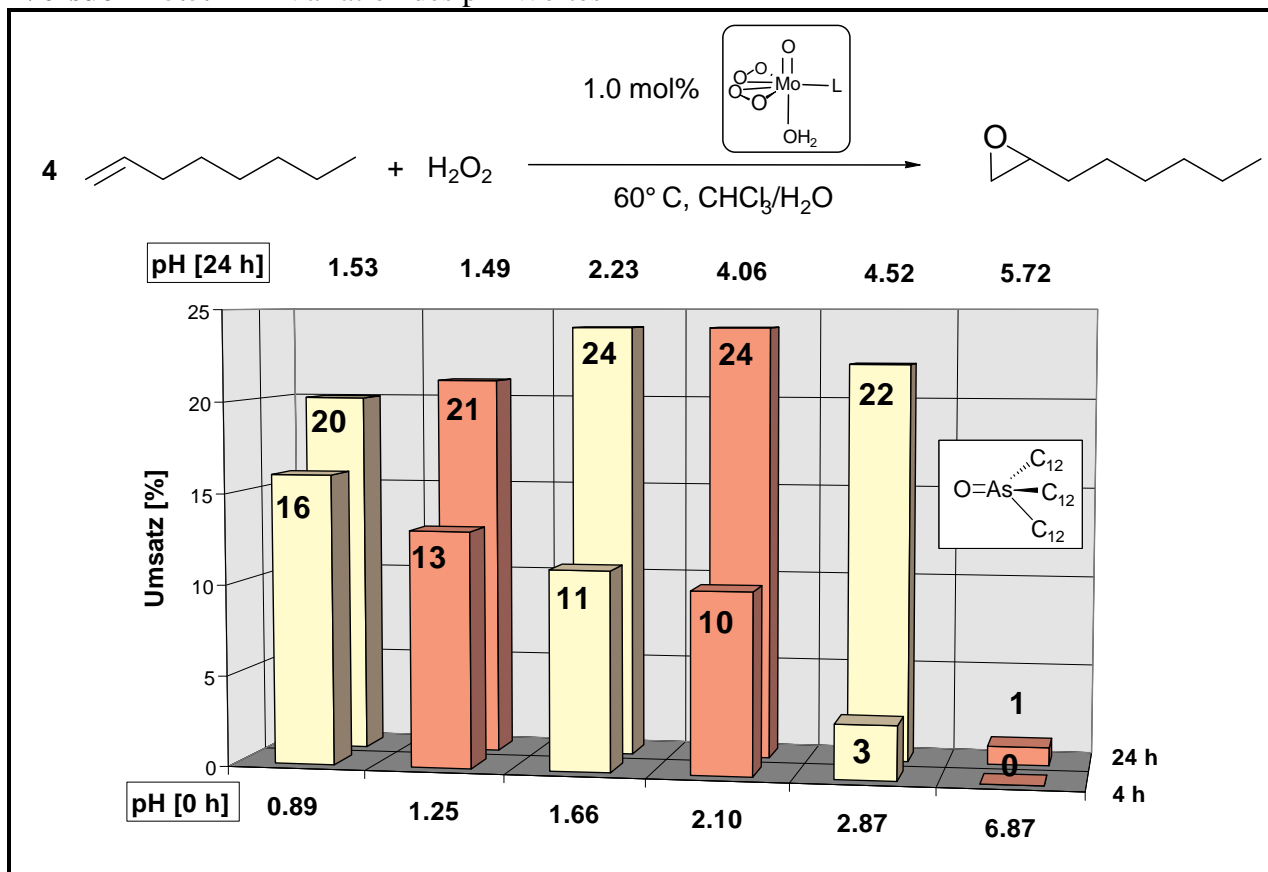


1.1.6. Variation des pH-Wertes

Die Aktivierung der $[\text{M}(\eta^2\text{-O}_2)]$ -Funktion durch Bindung eines zweiten Lewis-aciden Metallzentrums im Dimer (siehe Kap. IV.C.1.1.1.4.)^[44,203] legt den Schluß nahe, daß ein ähnlicher positiver Effekt auch durch den Einsatz anderer Säuren herbeigeführt werden kann. Als einfache Säure bietet sich in diesem Zusammenhang H^+ an. Di Furia et al. erreichten eine Aktivitätssteigerung von $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{hmpt})_2]$ durch Zugabe von Schwefelsäure^[42,209]. Wenn dies auch auf die Tensidkomplexe anwendbar ist, müßten sich durch pH-Variation merkliche Unterschiede in der Katalysatoraktivität ergeben.

Tatsächlich wirkt sich der pH-Wert auf die Katalyse aus. Ausgehend vom „natürlichen“ pH-Wert der wäßrigen Katalyselösung bei 1.66 ($[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: $\text{pK}_\text{s} = 1.85$ ^[53]), wurde in einer Testreihe die Abhängigkeit der Katalyseergebnisse von der Protonenkonzentration untersucht (Versuch I-5.5.). Die pH-Werte wurden vor der Reaktion mittels H_2SO_4 - bzw. KOH -Zugabe eingestellt.

Versuch I-5.5. Variation des pH-Wertes



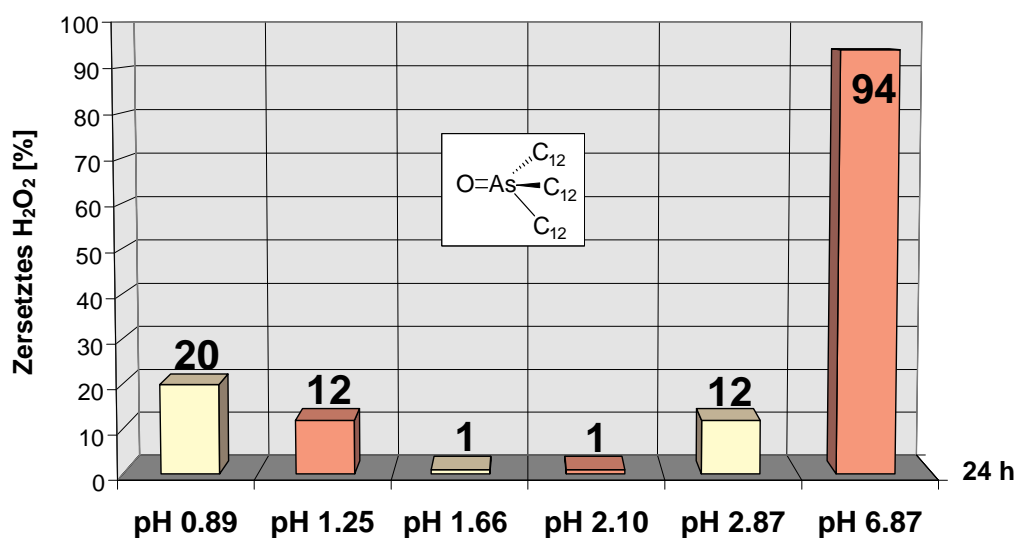
Die pH-Werte im Bereich 0-20%iges H_2O_2 sind nicht an die korrigierte Skala für konzentrierte H_2O_2 -Lösungen ($> 30\%$) angepaßt^[146].

Nach Beendigung der Katalyse wurde generell ein Anstieg der pH-Werte festgestellt. Ein Grund hierfür liegt in der Abnahme der Konzentration der Diperoxo-Metallsäure. Nach 24 h ist der Katalysator vollständig in die organische Phase extrahiert, so daß die wäßrige Phase mit dem Diaqua-Mimoun-Komplex eine wichtige Protonenquelle verliert und der pH-Wert zunimmt.

Die Umsatzzahlen der Katalysereihe nach vier Stunden beweisen die offensichtliche pH-Abhängigkeit der Epoxidation. Mit sinkendem pH-Wert erhöht sich die Reaktivität des Katalysators. So erhöht sich der Umsatz von 3 % (pH 2.87/4 h) um mehr als das Fünffache auf 16 % (pH 0.89/4 h). Um eine Säure-katalysierte Ringöffnung des Epoxids zu vermeiden, wurde auf eine weitere Absenkung des pH-Wertes verzichtet. Wie die Umsätze nach 24 h vermitteln, läßt sich durch Absenken des pH-Wertes die Aktivität des Katalysators, gemessen am Umsatz nach vier Stunden, nicht aber der Gesamtumsatz der Reaktion steigern. Die 24 h-Umsätze haben ihr Maximum in einem pH-Bereich zwischen 1.5 und 2.0 (24 %). Daß sich auf einem niedrigeren pH-Niveau schlechtere Epoxidausbeuten einstellen, liegt an der vermehrten H_2O_2 -Zersetzung (Versuch I-5.7.3.1.) und nicht an der Ringöffnung des Oxirans zum Diol. Weder GC-MS-spektrometrisch noch NMR-spektroskopisch konnte Diol nachgewiesen

werden. Im stark sauren Bereich ist zudem mit einer Dekomplexierung des Arsanoxidliganden unter Bildung von Hydroxyarsonium-Ionen zu rechnen (siehe Kap. IV.C.3., Versuch I-6).

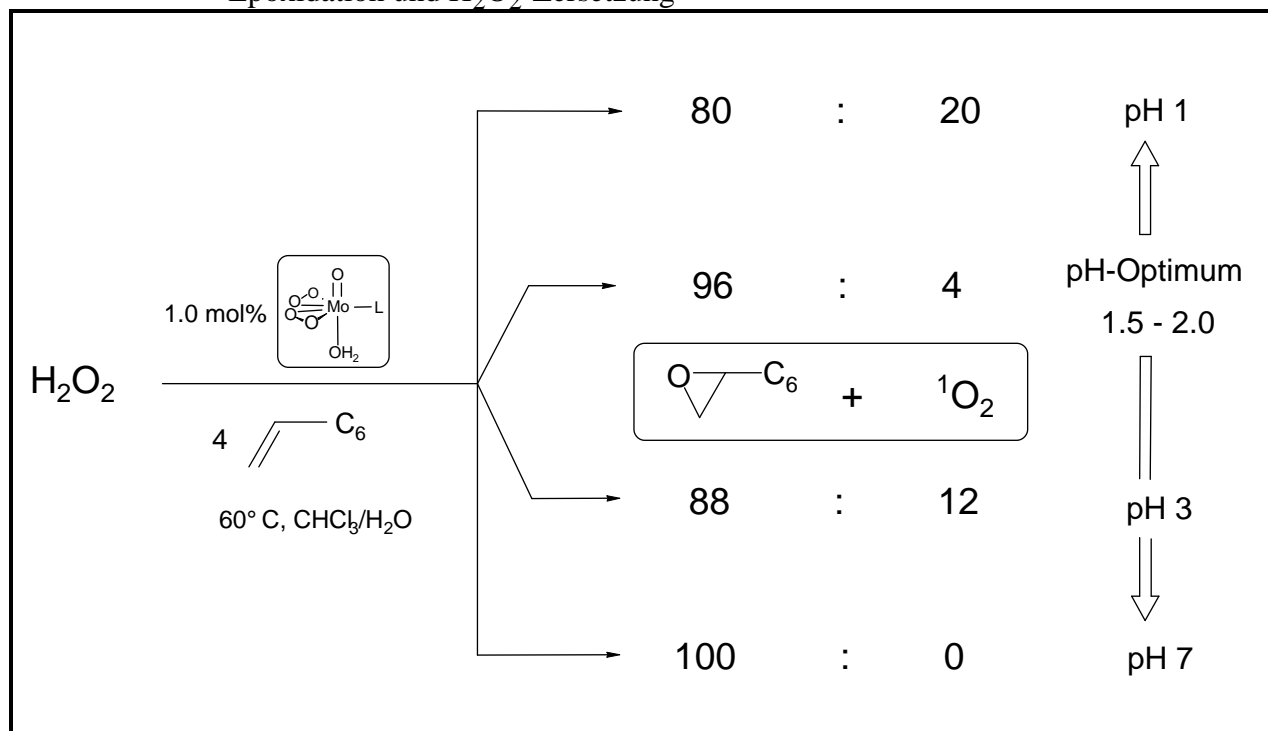
Versuch I-5.7.3.1. pH-Abhängigkeit der Metall-katalysierten H_2O_2 -Zersetzung



Die Generierung von Singulett-Sauerstoff aus alkalischen Molybdatlösungen und Wasserstoffperoxid ist literaturbekannt, weshalb die enorme Zersetzungsrate von 94 %/24 h bei pH 6.87 nicht überrascht^[206-208]. Bei Mimoun-Komplexen kann die Bildung von $^1\text{O}_2$ photochemisch ausgelöst werden^[227]. Singulett-Sauerstoff bildet sich primär als Folge des Spin-Erhaltungsgebotes. Erstaunlicher ist, daß bei Protonenzugabe der Katalysator nicht nur für die Epoxidationsreaktion, sondern auch für die Metall-katalysierte Spaltung von H_2O_2 eine zusätzliche Aktivierung erfährt.

Strebt man unter diesen Versuchsbedingungen eine möglichst hohe Katalysatoraktivität an, empfiehlt es sich, die Reaktion bei pH 1 durchzuführen. Stehen jedoch die absolute Ausbeute, bezogen auf Olefin und H_2O_2 , und eine hohe Produktselektivität im Vordergrund, befindet sich das pH-Optimum der Katalyse bei 1.5 -2.0.

Schema 20: pH-Abhängigkeit der Metall-katalysierten Konkurrenzreaktionen:
Epoxidation und H_2O_2 -Zersetzung



Offensichtlich erhöht die Protonierung des Katalysators dessen Reaktivität. Von großem Interesse ist es deshalb zu erfahren, welcher Ligand (Tensidligand, Oxo-Funktion, Peroxoligand) des Komplexes protoniert wird.

Bei der Umsetzung von $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{dppm-Oxid})]$ **K21** mit HBF_4 in Chloroform konnte bei einer UV-VIS-Reaktionskontrolle eine Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet werden (siehe Kap. IV.C.1.2.2.). Da die $[\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2)]$ -Funktion die einzige chromophore Einheit von **K21** darstellt, spricht die Veränderung des Absorptionsverhaltens für die Protonierung eines Peroxoliganden.

Ähnlich der Aktivierung durch ein zweites Lewis-acides Zentrum im „Mimoun-Dimer“ wird die O-O-Bindung nun durch Addition eines Protons in ihrer Reaktivität gesteigert. Diese Schlußfolgerung wird durch Arbeiten von W.R. Thiel^[210] gestützt. Extended-Hückel-Rechnungen untermauern den experimentellen Befund, daß bei der Reaktion von Molybdän-Diperoxokomplexen mit Brönsted- und Lewis-Säuren immer die Peroxo-Funktion bevorzugt angegriffen wird. Dichtefunktional-Rechnungen, auf höchstem Niveau von D. Deubel durchgeführt, belegen, daß die Aktivierungsbarriere des O-Transfers nach Protonierung des Peroxids im Modellkomplex $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{OPMe}_3)]$ um sage und schreibe 16 kcal/mol abgesenkt wird^[99].

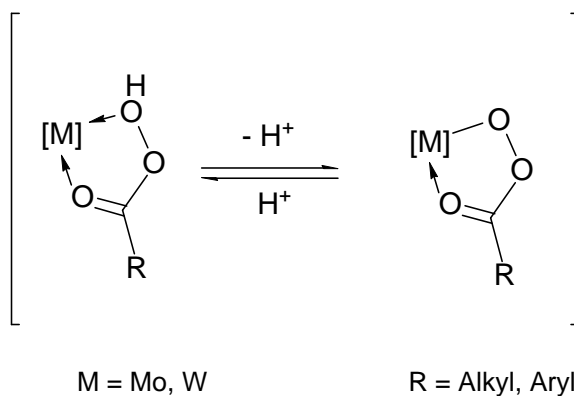
Allerdings kann noch keine endgültige Aussage darüber getroffen werden, welche Struktur der protonierte Katalysator besitzt. Die Protonierung des bereits aktivierten Dimers scheint

Schema 21: pH-abhängiges Komplex-Gleichgewicht katalyserelevanter Spezies



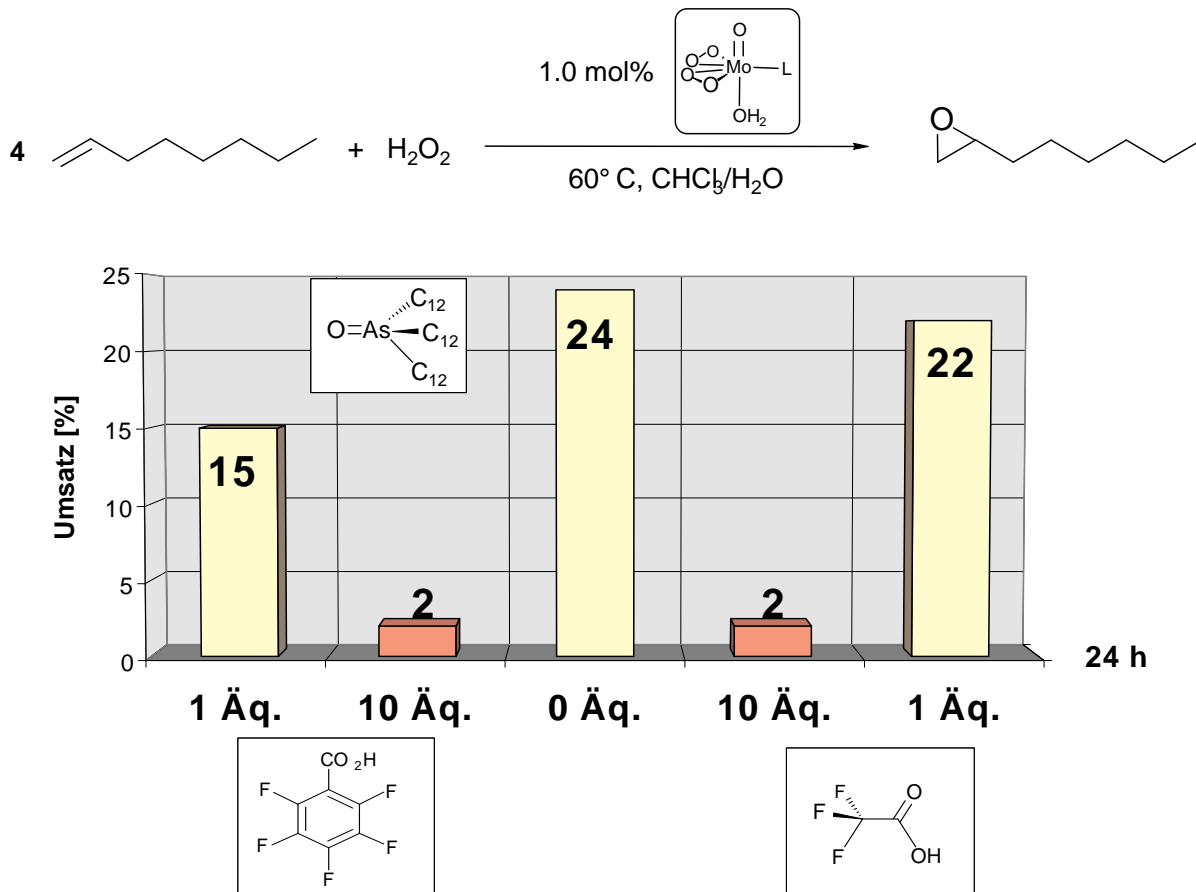
1. Durch das bekannte Oxidationspotential der im Gleichgewicht vorhandenen Percarbonsäure würde der Olefinumsatz auf konventionellem Wege verbessert werden. Diese Persäure würde sich zweifellos sehr schnell bei der Umsetzung mit Wasserstoffperoxid bilden. Der Metallkomplex hätte dann die Aufgabe, sowohl die Epoxidation als auch die Percarbonsäure-Bildung zu katalysieren.

2. Es wäre durchaus denkbar, daß die Percarbonsäure an die Metallsäure koordiniert. Sowohl als koordinierte Persäure, aber auch als koordiniertes Percarboxylat, sollte die Elektrophilie des Peroxosauerstoffatoms gesteigert sein. Die neue aktive Spezies wäre wie folgt zu formulieren:



Als Carbonsäuren wurden Trifluoressigsäure bzw. Perfluorbenzoesäure der Katalyse zugegeben. Versuch I-5.6. zeigt die Ergebnisse dieser Bemühungen.

Versuch I-5.6. Einfluß von Carbonsäure-Additiven auf die Katalyse



Es stellt sich die Frage, ob die Diolbildung (ab $\text{pH} < 0.5$ verstärkt zu beobachten) für die geringen Epoxidausbeuten verantwortlich ist. Der Olefinumsatz war aber in der Tat nur zwei Prozent, es konnte kein Diol nachgewiesen werden. Es handelt sich also um eine echte Inhibierung der Katalyse.

In beiden Fällen kann keine erhöhte Katalysatoraktivität verzeichnet werden. Mit 15 bzw. 22 % Ausbeute nach 24 h liegen die Werte unter denen der „normalen“ Katalyse mit $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ (24 %). Die deutliche Inhibierung der Reaktion bei Verwendung eines großen Überschusses Carbonsäure (10 Äquivalente) zeigt, daß eine unerwünschte Koordination des Additivs den Katalysator deaktiviert. Allem Anschein nach bildet sich keine Percarbonsäure-Spezies aus, die durch die Koordination an eine Metallsäure in ihrer Oxidationskraft gefördert wird. Der erhoffte Effekt hat sich ins Gegenteil verkehrt.

1.1.7. Regenerationsfähigkeit des Katalysators $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$

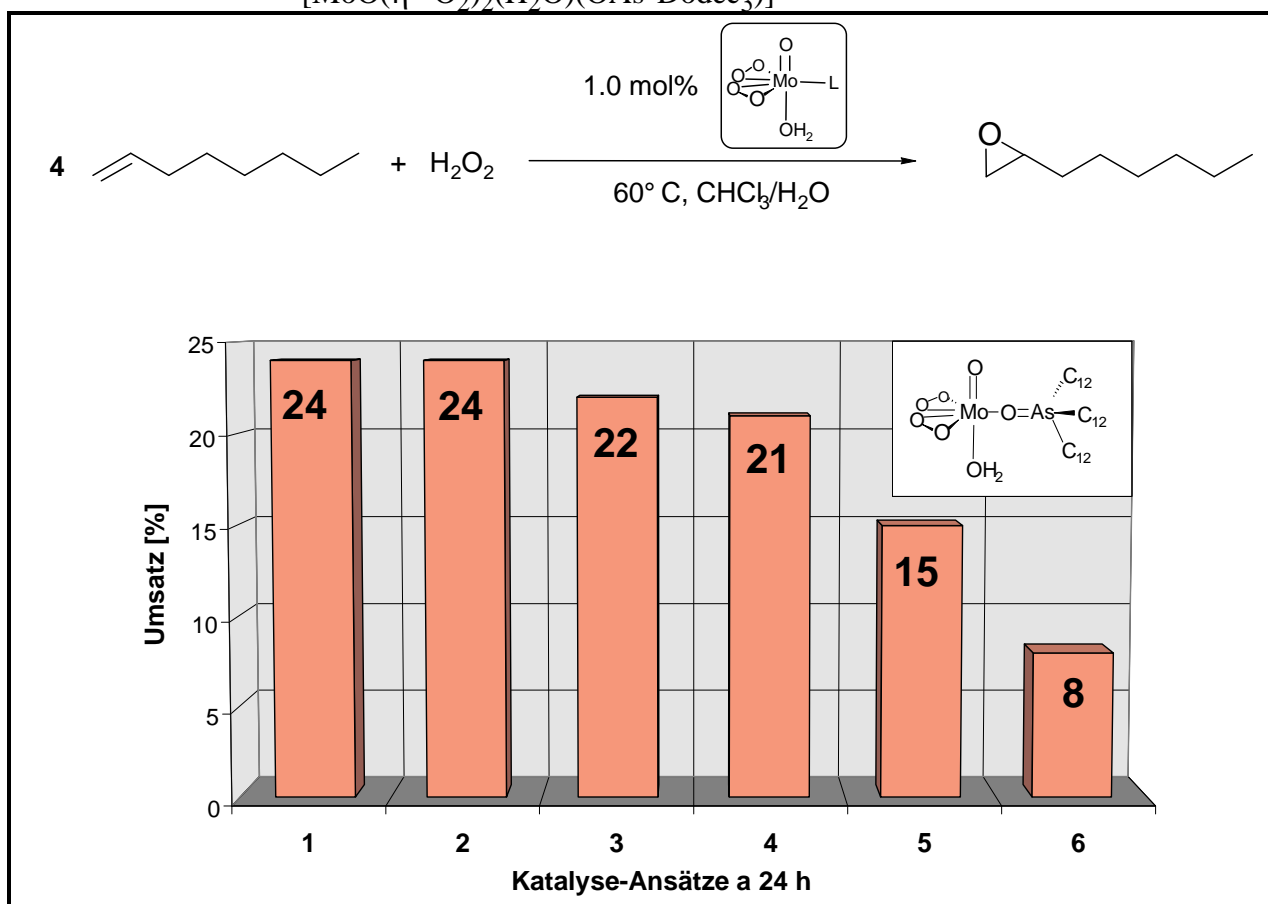
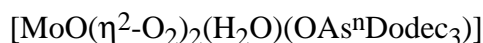
Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten müssen katalytische Reaktionen vielen Anforderungen genügen, um letztlich den Sprung zur technischen Anwendung zu schaffen. Entscheidend dafür ist sowohl die leichte Handhabbarkeit und kostengünstige Darstellung der Edukte als auch die einfache Aufarbeitung der Produkte. Als Katalysator-spezifische Faktoren sind dessen Produktselektivität und Aktivität zu nennen. Nicht zu vergessen ist die Beständigkeit des Katalysators, da mit wachsender Regenerationsfähigkeit des Metallkomplexes die Kosten einer in Frage kommenden großchemischen Anlage sinken.

Um die Regeneration des bisher besten Katalysators $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ zu untersuchen, wurde der Komplex mehrfach in einer neu gestarteten Katalyse eingesetzt. Zur Isolierung des Katalysators wurde nach Beendigung der Reaktion (ein Katalyseansatz dauerte 24 h) die wäßrige Phase verworfen und die organische Phase im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Danach wurde der Rückstand zwölf Stunden bei 60°C im Hochvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der so zurückgewonnene Katalysator erneut eingesetzt (Versuch I-5.8.1.).

Das nachstehende Diagramm verdeutlicht, daß eventuell zersetzter Katalysator unter der Einwirkung von H_2O_2 regeneriert wird und die Epoxidationskraft des Katalysators insgesamt erhalten bleibt. Vier volle Katalyseansätze können so ohne nennenswerte Einbußen der Epoxidausbeute durchgeführt werden, die Epoxidausbeute nach vier neuen Ansätzen beträgt immer noch 21 %. Erst nach 120-stündigem Einsatz machten sich erste Aktivitätsverluste bemerkbar und die Ausbeute sank auf 15 % (von max. 25 %). Nach einem weiteren 24 h-Einsatz konnten nur noch 8 % Epoxid isoliert werden und eine Fortführung des Experiments wurde somit überflüssig. Bleibt festzuhalten, daß ein merkliches Absinken der Aktivität des

Katalysators erst nach 120 h zu beobachten ist. Nach 144 h schließlich ist der Großteil des Metallkomplexes unwiederbringlich zersetzt und muß ersetzt werden.

Versuch I-5.8.1. Regenerationsfähigkeit des Katalysators



1.2. Metallkomplex-katalysierte Epoxidation von Cycloocten mit H_2O_2

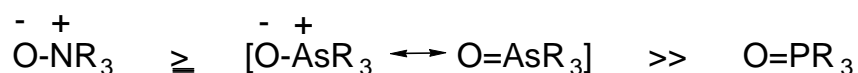
Die katalytische, elektrophile Epoxidation durch d^0 -Metall-Katalysatoren d-elektronenarmer Übergangsmetalle (die Phasentransferkatalyse außer Acht gelassen) wird im wesentlichen durch zwei Parameter beeinflusst. Zum einen ist hier die Elektrophilie des Peroxosauerstoffatoms zu nennen, die durch die Lewis-Acidität des Zentralatoms des Katalysators bestimmt wird. Zum anderen wirkt sich die Nucleophilie des Alkens aus, die entscheidend von den Substituenten der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung abhängt.

Die Oxidation des, im Vergleich zum 1-Octen viel reaktiveren, Cyclooctens sollte dementsprechend (bei sonst gleichen Versuchsbedingungen) in kürzerer Zeit beendet sein. Interessant ist auch die Frage, ob sich die Ergebnisse der 1-Octen-Epoxidation auch auf

Cycloocten anwenden lassen. Vielleicht gelingt es sogar, durch die erhöhte Oxidationsgeschwindigkeit Nebenreaktionen wie die H_2O_2 -Zersetzung zu vermeiden.

1.2.1. Variation des Liganden: Trialkylelementoxide

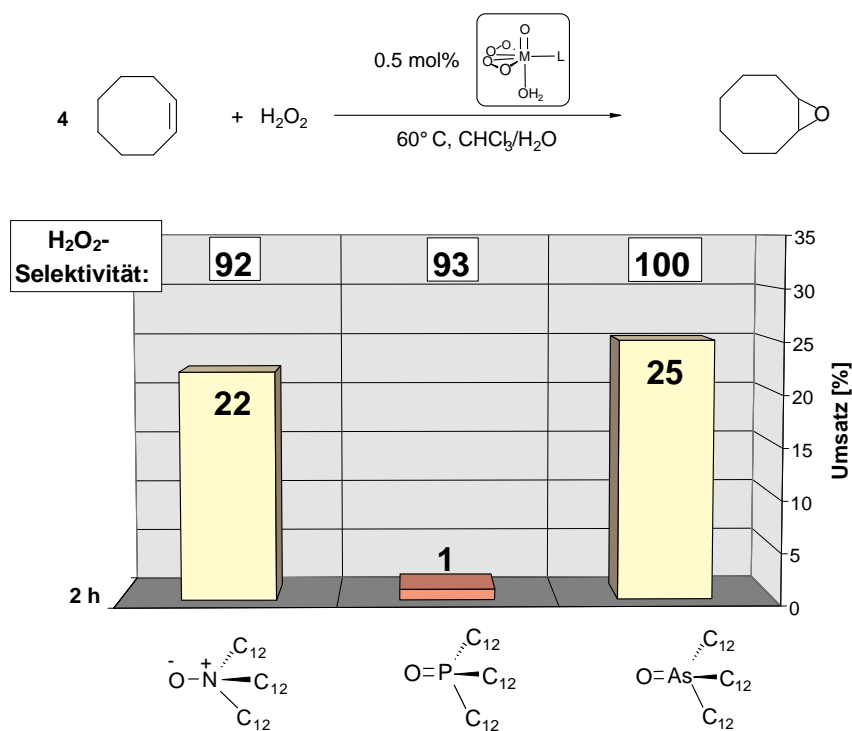
Inwieweit sich auch hier die Ligand-Nucleophilie (siehe Kap. IV.C.1.1.1.2.) auf das Katalyseergebnis auswirkt, sollte am Beispiel der Tridodecylelementoxide (N, P, As) untersucht werden. Die Basizität der Liganden wird zu einem Großteil durch das Ausmaß des π -Bindungsanteils der (E-O)-Funktion definiert. Wie in Kapitel II-B.3. beschrieben, ist dieser im Falle des Phosphanoxids am deutlichsten ausgebildet. Das Aminoxid verfügt über keinerlei (N-O) π -Bindung und auch beim Arsanoxid liegt der Schwerpunkt auf einer dipolaren (As-O) σ -Bindung. Somit fällt die Nucleophilie der Liganden wie folgt:



In Anbetracht der zu erwartenden hohen Reaktivität wurde die Katalysatorkonzentration auf 0.5 mol % verringert und die Reaktionsdauer auf zwei Stunden verkürzt. Als Katalysator diente der Molybdän-Mimoun-Komplex $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$.

Wie schon in Kapitel IV.C.1.1.5. gezeigt, war mit zwei Stunden die Reaktionsdauer für den Phosphanoxidliganden viel zu kurz gewählt. Aufgrund seiner geringen Nucleophilie gelingt es ihm nicht, den Mimoun-Komplex innerhalb dieser Zeitspanne in die organische Phase zu ziehen und so seine katalytische Aktivität zu entwickeln. Ganz anders stellt sich dagegen der Sachverhalt bei Einsatz von Amin- und Arsanoxid dar. Selbst bei dieser geringen Katalysatorkonzentration und der kurzen Reaktionszeit wird das Cycloocten bei der Verwendung dieser Liganden in hohem Maße umgesetzt ($\text{ON}^{\text{nDodec}}_3$ 22 %, $\text{OAs}^{\text{nDodec}}_3$ 25 % (quantitativ!)). Im Gegensatz zur 1-Octen-Oxidation liegt nun die Reaktivität des Aminoxid-Komplexes in etwa auf dem Niveau des Arsanoxid-Katalysators. Die H_2O_2 -Selektivität der Aminoxid-Spezies konnte unter diesen Bedingungen auf 92 % gesteigert werden. Bei der Epoxidation von 1-Octen hatte sie nach zwei Stunden 72 % und nach vier Stunden 62 % betragen ($[\text{Kat}] = 1.0 \text{ mol}\%$). Offenkundig übertrifft nun die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidation die der Metall-katalysierten H_2O_2 -Zersetzung, so daß diese Nebenreaktion auch bei der Katalyse mit dem Aminoxid-Komplex nicht zum Zuge kommt.

Versuch I-4.1. Einfluß der Ligand-Nucleophilie auf die Katalyse



Letzten Endes ist auch bei der Epoxidation von Cycloocten $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ der Katalysator der Wahl. Er ermöglicht die vollständige Umsetzung des Olefins bei 100%iger H_2O_2 -Selektivität.

1.2.2. Variation des Katalysators

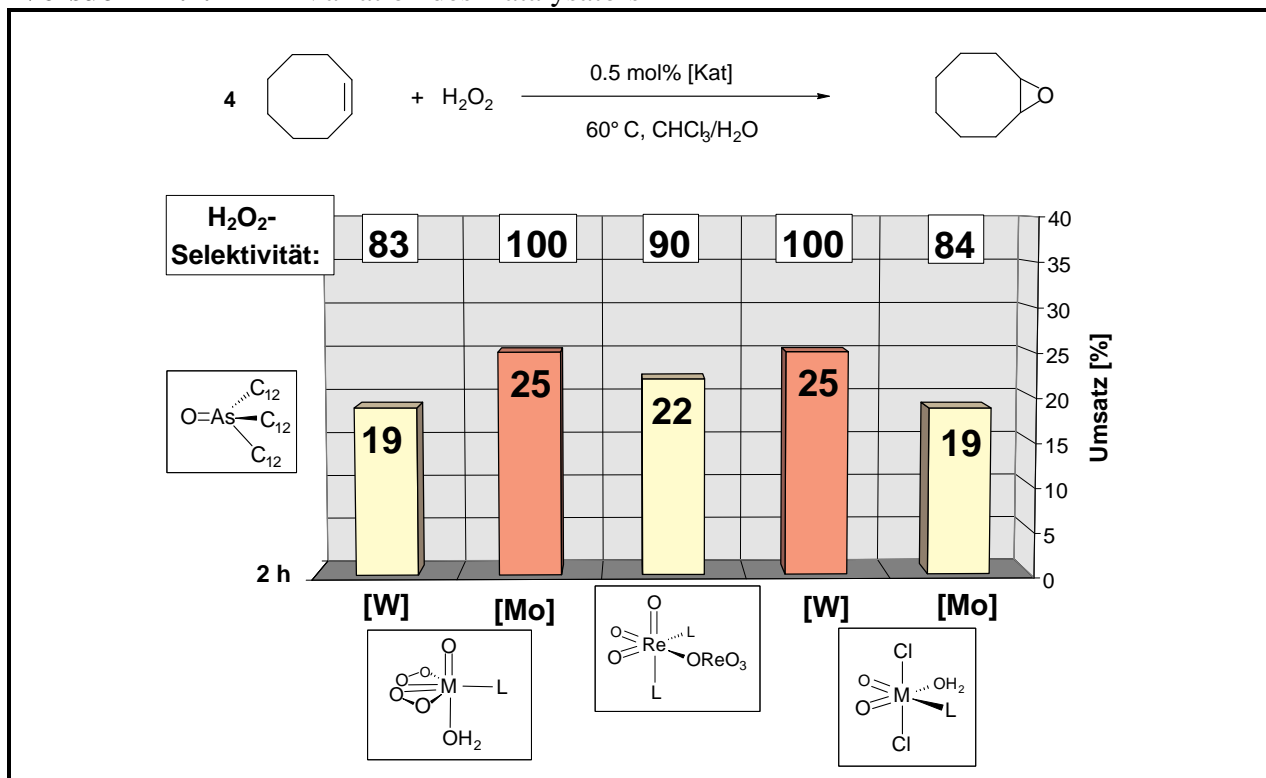
Um der Frage nachzugehen, ob sich quantitative Ausbeuten auch mit anderen Katalysatoren erzielen lassen, wurden die bereits bekannten Verbindungen $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$, $[\text{M}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ und $[\text{Re}_2\text{O}_7\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{OAs}^n\text{Dodec}_3$) in der katalytischen Epoxidation von Cycloocten eingesetzt.

Versuch I-4.2. gibt die Resultate dieser Katalyseansätze wieder. Interessanterweise wird im Gegensatz zur 1-Octen-Epoxidation kein Diol bei der Katalyse mit $[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ gebildet.

Im direkten Vergleich der Mimoun-Komplexe liegt auch hier der Molybdänvertreter klar vorne. An die quantitative Ausbeute seines „Verwandten“ kann der Wolframkomplex mit einer H_2O_2 -Selektivität von 83 % (15 % H_2O_2 -Zersetzung) nicht heranreichen. Ob deswegen $[\text{W}]$ an sich der inaktivere Katalysator ist oder ob er nur aufgrund seiner relativ hohen Tendenz, die H_2O_2 -Zersetzung zu unterstützen, weniger Cycloocten umzusetzen vermag, kann anhand dieser Zahlen noch nicht geklärt werden. Betrachtet man zunächst die Experimente der Dichlorokomplexe, so ist eine Umkehrung des Trends festzustellen. Mit

Hilfe des Wolfram-Katalysators gelingt eine 100%ige Ausbeute. $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ hingegen wandelt im gleichen Zeitraum nur 84 % des Wasserstoffperoxids produktiv in Epoxid um, bei 14 % Zersetzung des H_2O_2 .

Versuch I-4.2. Variation des Katalysators



Angeichts dieser Ergebnisse ist es lohnend, sich auch noch einmal Versuch IV.C.1.1.1.3. zu vergegenwärtigen. Dort erweisen sich die Wolfram-Katalysatoren beider Komplex-Typen (Mimoun-Komplexe und Dichlorokomplexe) im Vergleich zu ihren Molybdän-Analoga ebenfalls als die aktiveren, sofern ein viermolarer Überschuß an H_2O_2 gegenüber dem Olefin gewählt wurde. Damit läßt sich die Aktivitätsabhängigkeit vom Metallzentrum wie folgt zusammenfassen:

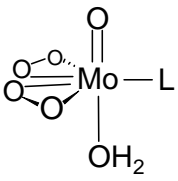
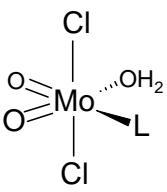
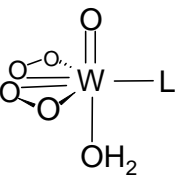
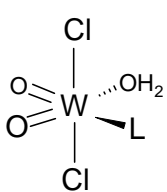
Reaktionsbedingungen: [Olefin] : [H ₂ O ₂]	Aktivität
4 : 1	[Mo] > [W]
1 : 4	[W] > [Mo]

Ausnahme: Cyclocten: $[\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}] > [\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$

Es kann also der Schluß gezogen werden, daß die höhere Aktivität der Wolframkomplexe im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ erst dann zum Tragen kommt, wenn H_2O_2 im Überschuß verwendet wird. Ansonsten wird die Zersetzung von H_2O_2 zum limitierenden Faktor, der höhere Epoxidausbeuten verhindert. Eine andere Möglichkeit, das ganze Epoxidationspotential der Wolfram-Katalysatoren abzurufen, besteht in der Verwendung stark nucleophiler Olefine. Dadurch wird die Epoxidationsgeschwindigkeit erhöht, so daß die H_2O_2 -Zersetzung nicht zum Zuge kommt. Der Katalysator stellt dann im Idealfall sein ganzes Potential der Umsetzung des Olefins zur Verfügung.

Daß dies im Fall des reaktionsfreudigeren Olefins Cycloocten gelingt, verdeutlichen die H_2O_2 -Selektivitäten, die in der anschließenden Tabelle aufgeführt sind.

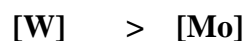
Tabelle 7: Abhängigkeit der H_2O_2 -Selektivität von der Nucleophilie des Olefins
(Versuche I-4.2. und I-5.3.2.)

$\text{L} = \text{OAs}^n\text{Dodec}_3$	Olefin	Olefin : H_2O_2 : Kat.	Zeit [h]	H_2O_2 -Selektivität [%]
	1-Octen	4 : 1 : 0.01	24	99
	Cycloocten	4 : 1 : 0.005	24	99
	1-Octen	4 : 1 : 0.01	24	86
	Cycloocten	4 : 1 : 0.005	24	84
	1-Octen	4 : 1 : 0.01	24	47
	Cycloocten	4 : 1 : 0.005	24	83
	1-Octen	4 : 1 : 0.01	24	24
	Cycloocten	4 : 1 : 0.005	24	100

Auffällig sind die enorm verbesserten H_2O_2 -Selektivitäten der Wolfram-Katalysatoren beim Wechsel von 1-Octen zu Cycloocten. Am größten fällt der Selektivitätssprung bei $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ aus. Während bei der Epoxidation von 1-Octen nur jedes vierte H_2O_2 -Molekül oxidativ genutzt wird, ist die Sauerstoffübertragungsbilanz der Cyclooctenoxidation mit einer 100 %igen H_2O_2 -Selektivität quantitativ. Der Weg der unproduktiven H_2O_2 -Zersetzung wird nicht eingeschlagen.

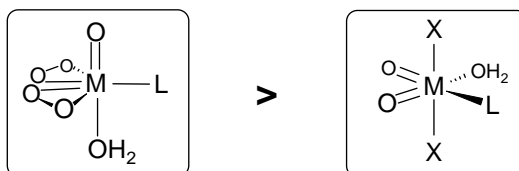
Dieser Argumentation folgend, ist der Wolfram-Mimoun-Komplex sowohl in der Epoxidation als auch in der H_2O_2 -Zersetzung reaktiver als sein Molybdän-Pendant. Die ausgeprägte Neigung zur Spaltung von H_2O_2 verhindert somit in vielen Fällen den quantitativen Olefinumsatz.

Aktivität bzgl. Epoxidation und H_2O_2 -Zersetzung:



Auf der anderen Seite sind die Ergebnisse von $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ nicht nur auf dessen H_2O_2 -Zersetzungsrate, sondern auch auf dessen verminderte Epoxidationsaktivität (im Vergleich zum entsprechenden $[\text{W}]$ -Komplex) zurückzuführen. Dies bekräftigt die bereits in Kap. IV.C.1.1.2. erarbeitete Reaktivitätsfolge:

Aktivität:



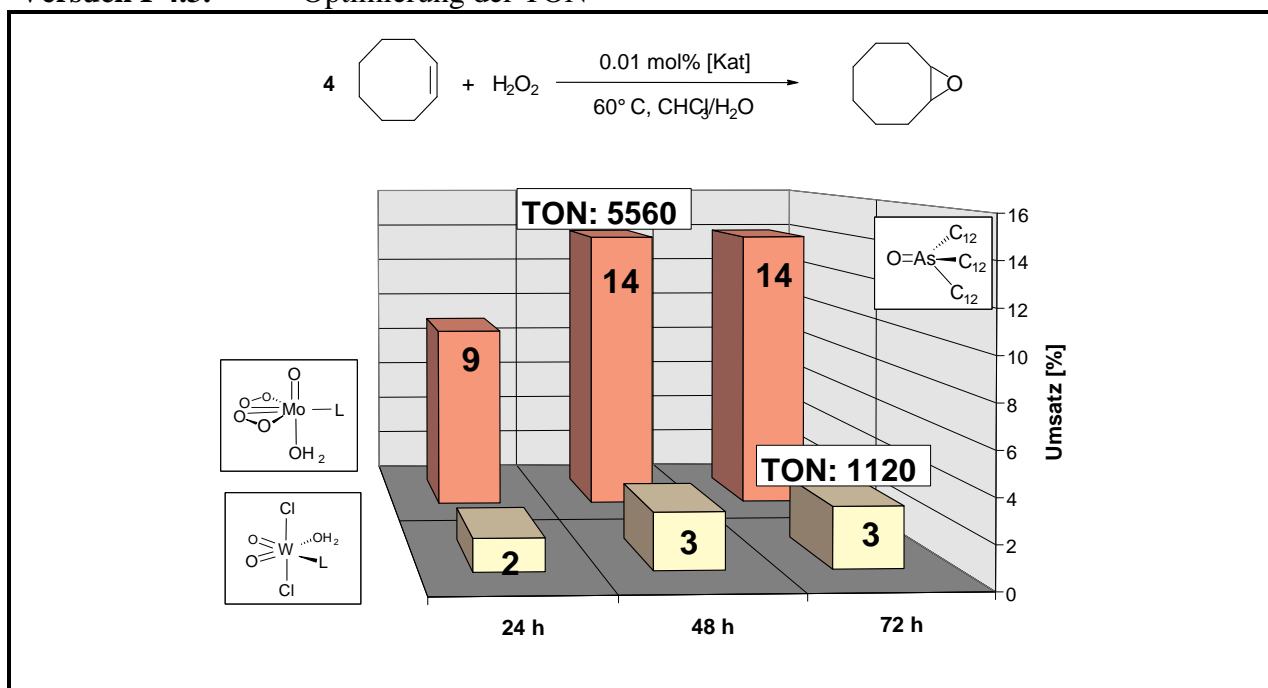
$[\text{Re}_2\text{O}_7\text{L}_2]$ liegt innerhalb dieser Versuchreihe im Mittelfeld. Seine Epoxidausbeute von 22 % geht mit einer H_2O_2 -Selektivität von 90 % einher. Bemerkenswerterweise liegt die Epoxidselektivität bei 99 %, eine Epoxidhydrolyse oder oxidative Olefinspaltung findet nicht statt. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen ist das Cyclooctanoxid so stabil, daß unter diesen Katalysebedingungen keine Oxiranhydrolyse zum Diol möglich ist, was eine Grundvoraussetzung für eine weiterführende Oxidation wäre. Zum anderen steht der Katalyse kein Wasserstoffperoxid mehr zur Verfügung. Drittens ist die Reaktionszeit mit zwei Stunden zu knapp bemessen, um Folgereaktionen in nennenswertem Umfang zu ermöglichen.

1.2.3. Optimierung der TON

Für eine Optimierung der TON (Versuch I-4.3.) wurden die zwei aktivsten Komplexe der Katalysierserie I-4.2. herangezogen. Die Katalysatorkonzentration wurde bei sonst identischen Versuchsbedingungen auf 0.01 mol% erniedrigt und der Olefinumsatz der Reaktion alle 24 h kontrolliert.

Nach 48 h lassen sich bei beiden Metallsäuren die Umsätze nicht mehr nennenswert steigern. Im Fall des $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ ist die Reaktion nach zwei Tagen beendet und es wird eine TON von 5560 (max. 10000) erreicht. Die TOF beträgt 150 h^{-1} (bezogen auf die ersten 24 h).

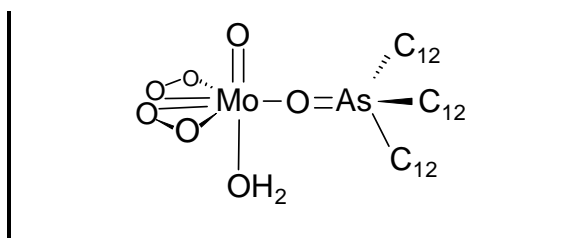
Versuch I-4.3. Optimierung der TON



Auch beim $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ steigt die Epoxidausbeute nach 48 h nur noch unmerklich. Sein TON-Maximum liegt nach drei Tagen bei 1120 und entspricht damit einem Fünftel des direkten Molybdän-Konkurrenzsystems. Die TOF, die eigentliche Kennzahl der Katalysatoraktivität, ist mit 25 h^{-1} (bezogen auf die ersten 24 h) sogar nur ein Sechstel so groß wie die des Mimoun-Komplexes $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$.

Diese Zahlen belegen eindrucksvoll die herausragende Stellung des Komplexes $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ in der Epoxidationskatalyse bei einem Unterschuss an H_2O_2 . Die große Stabilität, eine überlegene Extraktionsfähigkeit und eine äußerst geringe Neigung zur H_2O_2 -Zersetzung machen diesen Komplex zum besten der getesteten Epoxidations-Katalysatoren.

**Bester Katalysator bei
Verwendung eines
viermolaren Unterschusses
an H₂O₂:**




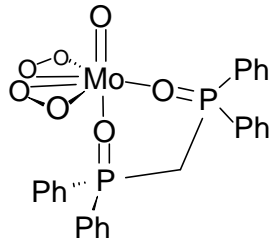
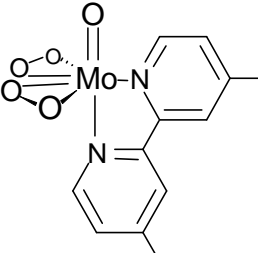
1.2.4. Stöchiometrische Epoxidation von Cycloocten mit Molybdän-Mimoun-Komplexen

Seit der Entdeckung der Mimoun-Komplexe ist bekannt, daß diese Substanzklasse nicht nur als Katalysator, sondern auch als Oxidans in stöchiometrischen Umsetzungen verwendet werden kann. Dieser Tatsache folgend, wurden isolierte Diperoxokomplexe des Molybdäns unter Verwendung verschiedener Additive im Verhältnis eins zu eins mit Cycloocten umgesetzt. Anhand der Ergebnisse sollte es möglich sein, Rückschlüsse auf den Mechanismus der Sauerstoffübertragung der Metall-katalysierten Epoxidation von Olefinen zu ziehen (Versuch I-4.4.).

Versuch I-4.4. Stöchiometrische Epoxidation von Cycloocten

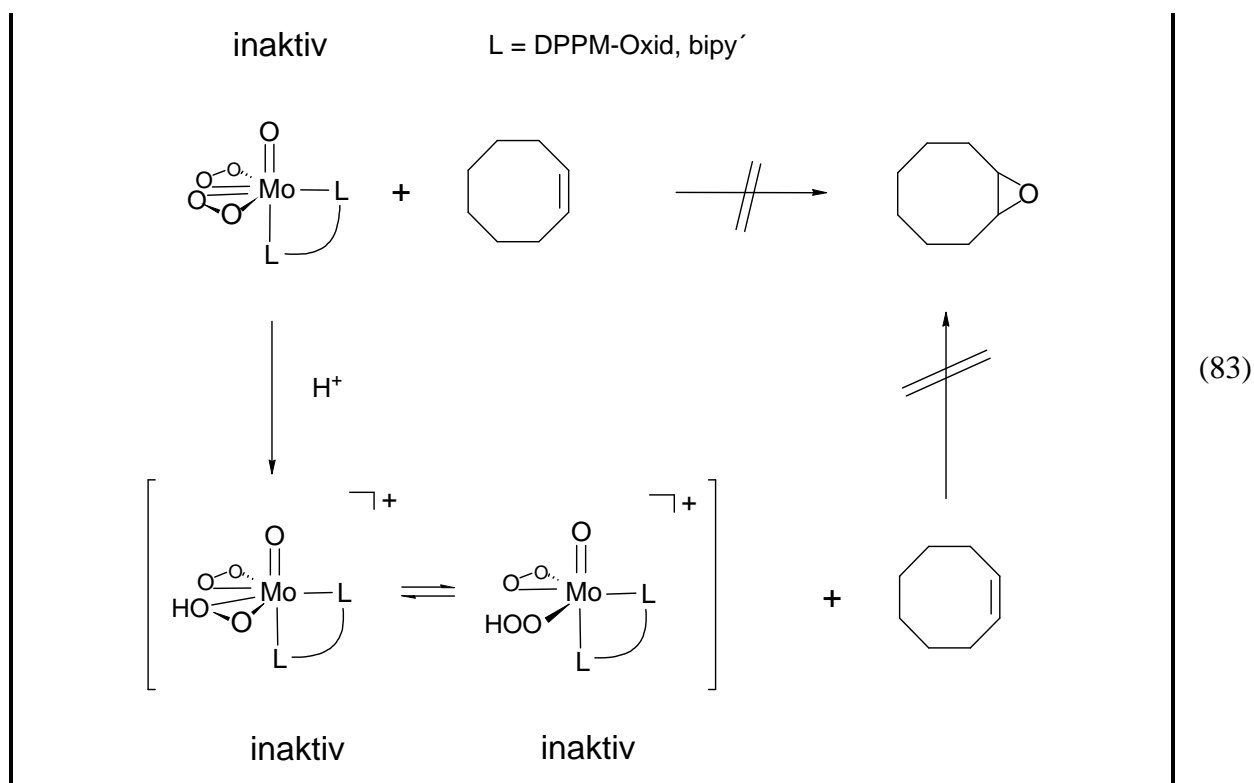
Oxidans	Additiv	Zeit [h]	Umsatz [%]	Epoxid-Selekt. [%]
<p>K20</p>	-	1	44	100
	-	16	62	98
	HBF ₄ ×OEt ₂	1	76	99
	HBF ₄ ×OEt ₂	16	85	99
	TMSCl	16	100	10
	3	1	8	99
		16	14	99

Versuch I-4.4. Stöchiometrische Epoxidation von Cycloocten

				
Oxidans	Additiv	Zeit [h]	Umsatz [%]	Epoxid-Selekt. [%]
 K21	-	16	0	-
	HF ₄ ×OEt ₂	16	0	-
 K22	-	16	0	-
	HF ₄ ×OEt ₂	16	0	-

Die Unfähigkeit der beiden Chelatkomplexe (dppm-Oxid, bipy⁺), einen stöchiometrischen Sauerstofftransfer auf das Olefin zu bewirken, belegt die schon mehrfach angesprochene Inaktivität siebenfach-substituierter Mimoun-Komplexe. Selbst nach einer Aktivierung des Oxidationsmittels durch Zugabe einer Protonensäure (HF₄) wird keine Epoxidausbeute verzeichnet. Bei der UV-VIS-spektroskopischen Reaktionskontrolle der Umsetzung von **K21** mit HF₄ konnte sichergestellt werden, daß der Angriff des Protons nicht am Chelatliganden stattfindet. Man beobachtet nach dem Hinzufügen der Säure eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 390 nm auf 398 nm, einhergehend mit einer Verbreiterung des Signals. Da die [Mo(η²-O₂)]-Funktion die einzige chromophore Einheit von **K21** darstellt, spricht dies für die Protonierung eines Peroxoliganden. Theoretische Studien von W.R. Thiel^[210] und D. Deubel^[99] bestätigen diesen Hinweis. Sie fanden heraus, daß eine Brönsted- bzw. Lewis-Säure die Peroxo-Funktion relativ zur [Mo=O]-Funktion für ihren Angriff deutlich bevorzugt. Nach einiger Zeit zersetzt sich die protonierte Spezies wie im ³¹P-NMR-Spektrum des mit DPPM-Oxid chelatisierten Komplexes zu erkennen ist.

Folglich übertrifft die durch den Chelatliganden induzierte Inhibierung (Verminderung der Lewis-Acidität des Metallzentrums/der Elektrophilie des Peroxosauerstoffatoms) den aktivierenden Einfluß der Protonensäure.



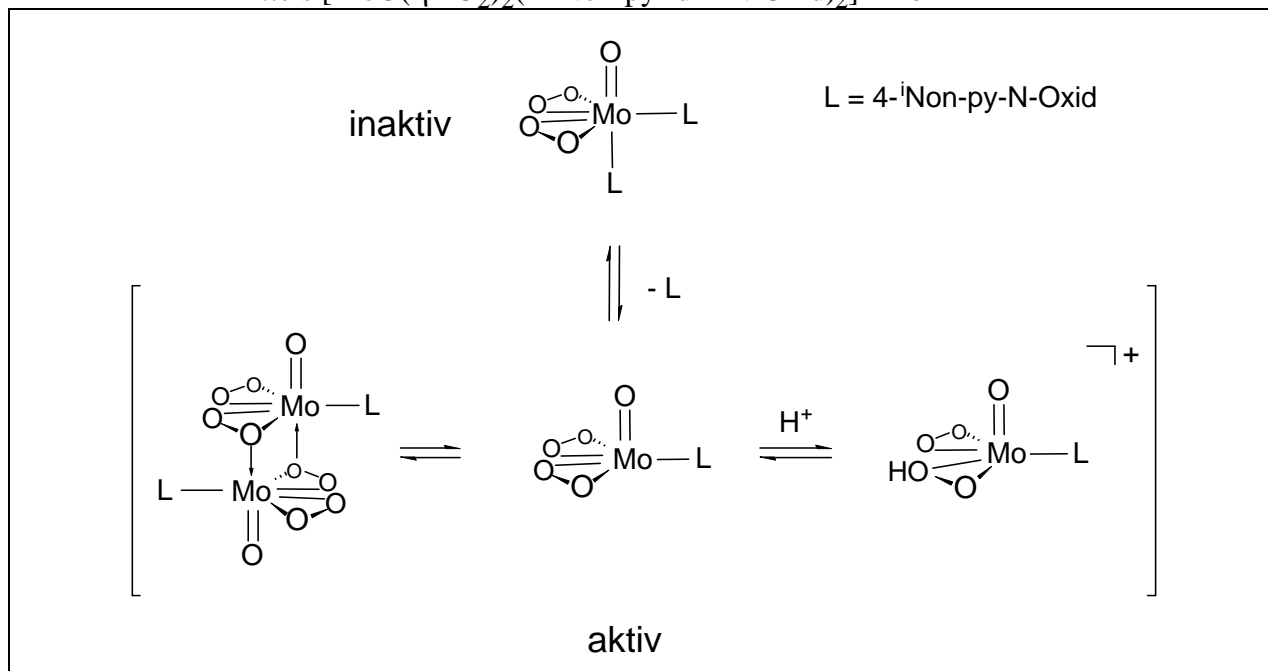
Das gleiche Bild zeichnet sich bei der Verwendung von $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(4\text{-iNon-pyridin-N-Oxid})_2]$ **K20** als Oxidans ab. Ohne ein weiteres Additiv oxidiert der reine Komplex **K20** nach 16 h 62 % des eingesetzten Cyclooctens. Wird die Reaktionslösung mit drei Äquivalenten des Neutralliganden 4-iNon-pyridin versetzt, erzielt man lediglich noch eine Ausbeute von 14 % nach 16 h. Die Epoxidation wird demnach deutlich inhibiert. Was steckt hinter dieser Beobachtung?

K20 liegt in Lösung als Monomer vor. Nach der Dissoziation eines Pyridin-N-Oxids kann der Komplex ein Dimer ausbilden. In der dimeren Form erfährt die $[\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2)]$ -Funktion durch ihre Verbrückung mit einem zweiten Lewis-aciden d^0 -Metallzentrum ($\mu^2, \eta^1: \eta^2\text{-O}_2$) eine deutliche Aktivierung für den elektrophilen Sauerstofftransfer. So läßt sich die gute Ausbeute durch **K20** erklären. Die Zugabe weiterer Neutralliganden 4-iNon-pyridin verschiebt nun das Komplex-Gleichgewicht auf die Seite des inaktiven, siebenfach-koordinierten Monomers. Das Resultat ist zwangsläufig eine Inhibierung des O-Transfers.

Benutzt man ein Äquivalent HBF_4 als Additiv, kann die Reaktivität von **K20** um etwa ein Drittel gesteigert werden. Nach 16 h läßt sich nun ein Umsatz von 84 % verwirklichen. Daß diese Produktivitätssteigerung nicht auf eine Protonierung des koordinativ gesättigten **K20** zurückgeführt werden kann, ist aus den Versuchen mit **K21** und **K22** ersichtlich. Die Protonierung des Dimers scheint unwahrscheinlich, da hier die Peroxo-Funktion bereits zusätzlich elektrophil aktiviert ist. Somit erscheint es logisch, daß es neben dem Dimer prinzipiell eine zweite aktive Spezies geben muß, die sich durch Ligandabstraktion aus dem Monomer bildet. Der im Vergleich zum Dimer basischere Peroxosauerstoff dieser reaktiven

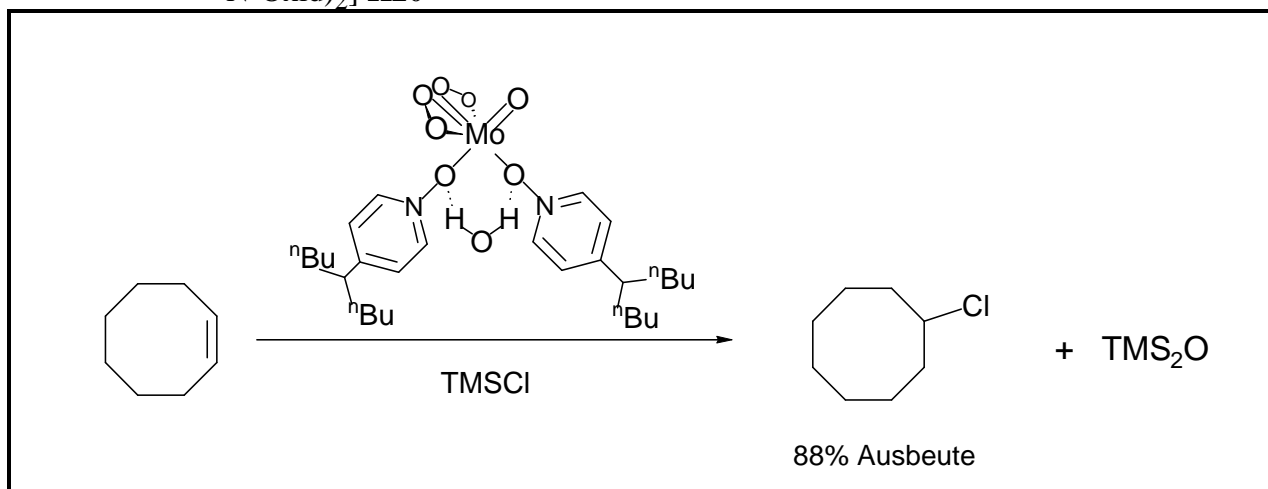
ungesättigten Verbindung sollte durch die Protonierung eine zum Dimer adäquate Aktivierung erfahren. In der Lösung würden dann drei aktive Sauerstoffüberträger parat stehen.

Schema 22: Mögliche aktive Spezies der stöchiometrischen Epoxidation von Cycloocten mittels $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(4\text{-}^i\text{Non-pyridin-N-Oxid})_2]$ **K20**



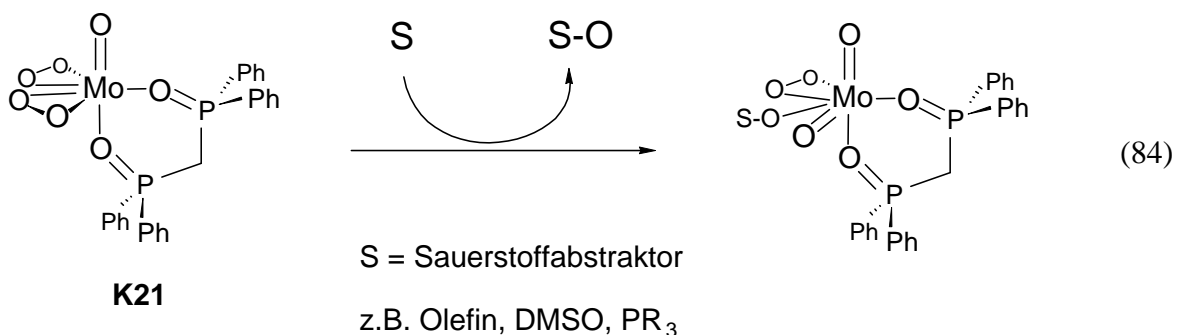
Es wäre interessant zu wissen, ob die Aktivierung des Peroxoliganden auch mit anderen Elektrophilen als d^0 -Metallsäuren und H^+ gelingt. Um eine Antwort auf diese Frage zu erhalten, schien Trimethylsilylchlorid (TMSCl) bestens geeignet. TMSCl reagiert mit Molybdänkomplexen des Mimoun-Typs unter Ausbildung eines Trimethylsilylperoxoliganden, aus dem heraus der elektrophile Sauerstofftransfer begünstigt sein sollte^[210]. Tatsächlich verläuft, in Gegenwart von einem Mol-Äquivalent TMSCl bezüglich des Olefins, die Umsetzung von Cycloocten mit **K20** quantitativ, allerdings nicht in der erwarteten Art und Weise. Zwar wird das Epoxid zu 10 % gebildet, das Hauptprodukt der Reaktion mit einer Ausbeute von 88 % ist aber Chlorcyclooctan, das NMR-spektroskopisch durch Referenzproben und GC-MS-spektrometrisch verifiziert wurde. Diese zwei Produkte erhält man auf zwei separaten Reaktionswegen. Dies beweist ein Referenzexperiment, bei dem Cycloocten durch sein Epoxid (Cyclooctanoxid) ersetzt wurde. In diesem Fall findet keine Reaktion statt, d.h. das Chlorcyclooctan ist kein Folgeprodukt der Epoxidation. Ebenfalls ohne Reaktion bleibt die Umsetzung von TMSCl mit Cycloocten. Das Proton der HCl-Addition an die C=C-Doppelbindung stammt aus hydratisiertem Wasser des Komplexes **K20**. Dies legt das IR-Spektrum von **K20** nahe, das bei 3448 cm^{-1} eine ausgeprägte OH-Bande aufweist. Das zweite Produkt der HCl-Addition, TMS_2O , konnte nach der Reaktion NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (^1H : -0.01 ppm; ^{13}C : 1.8 ppm).

Schema 23: Reaktion von Cycloocten mit TMSCl und $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(4\text{-}i\text{Non-pyridin-N-Oxid})_2]$ **K20**



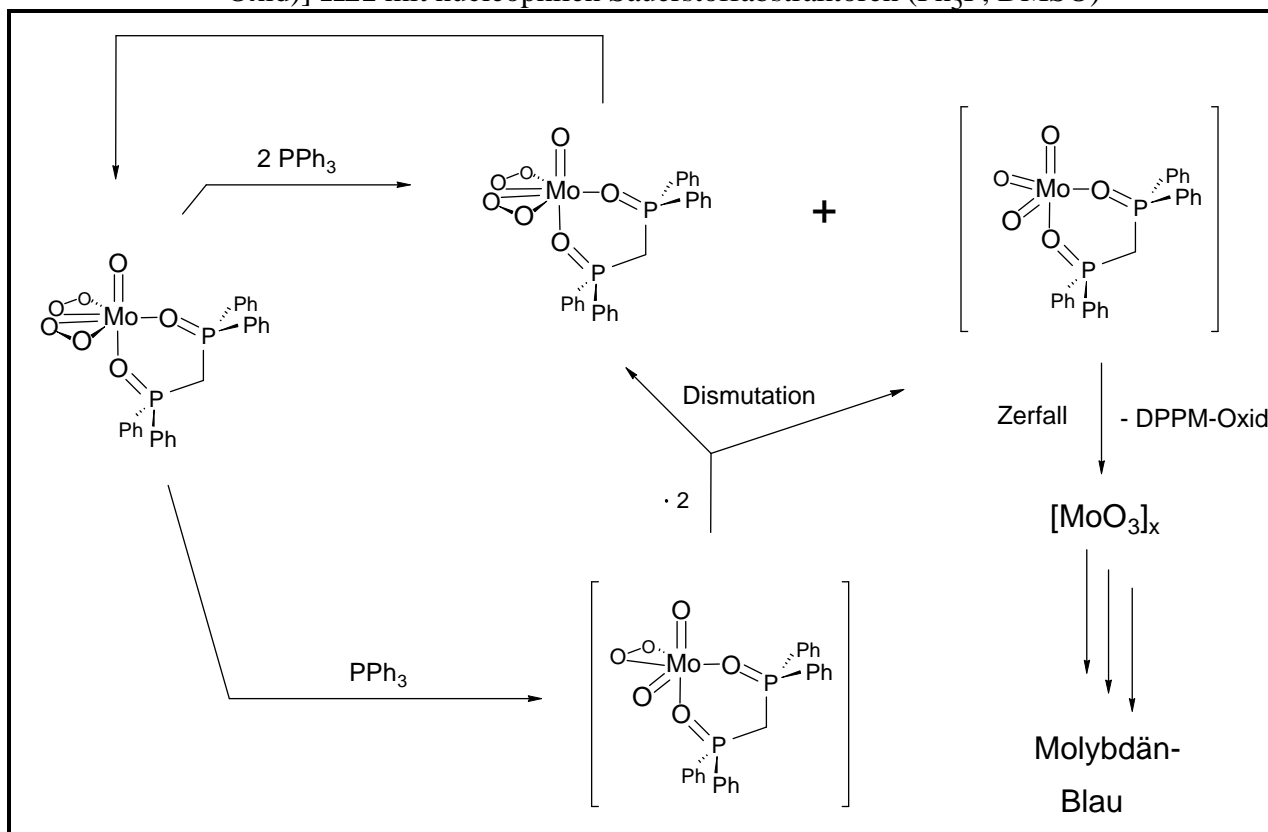
1.3. Stöchiometrische, elektrophile Oxidation durch $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{dppm-Oxid})]$ **K21**

Immer noch nicht vollends geklärt ist, in welcher Form der Mimoun-Komplex nach der Sauerstoffübertragung vorliegt. Auf den ersten Blick scheint diese Fragestellung überflüssig, da nach der Abgabe eines Sauerstoffatoms aus dem Oxodiperoxo-Komplex ein Dioxoperoxo-Komplex entstehen sollte. Allerdings muß diese Spezies hochreaktiv sein, da es bis heute noch nicht gelungen ist, ein solches Molybdylperoxid $[\text{Mo}(\text{O})_2(\eta^2\text{-O}_2)\text{L}_n]$ als Basenaddukt zu isolieren, geschweige denn zu charakterisieren. Um das Problem zu lösen, wurde der gut kristallisierende DPPM-Oxid-Komplex **K21** mit starken Sauerstoffabstraktoren stöchiometrisch umgesetzt. Die Hoffnung war, nach Beendigung der Reaktion das ersehnte Folgeprodukt des Mimoun-Komplexes in den Händen zu halten, in dem der Sauerstoffabstraktor als σ -Donorligand koordiniert ist.



Als starker Sauerstoffakzeptor wurde Triphenylphosphan im Molverhältnis eins zu eins eingesetzt. Nach 24 h bei Raumtemperatur wurde die Reaktion per ^{31}P -NMR kontrolliert. Sämtliches Ph_3P wurde oxidiert und als freies $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ in der Lösung identifiziert. Weiterhin findet man freies DPPM-Oxid und etwa die Hälfte **K21**. Das ist bemerkenswert, da **K21** eigentlich vollständig reagiert haben sollte, aber weiterhin die einzige diamagnetische Molybdänverbindung in der Reaktionslösung darstellt. Signale anderer noch unbekannter Verbindungen weist das Spektrum nicht auf. Die gelbe Farbe der Reaktionslösung bleibt unverändert. Die Reaktion wird durch Zugabe eines Äquivalents Ph_3P fortgesetzt und wiederum nach 24 h mit Hilfe eines ^{31}P -NMR-Spektrums ausgewertet. Wiederum finden sich dieselben Signale im Spektrum wieder. Lediglich die Konzentration von **K21** hat stark ab- und die des freien DPPM-Oxids stark zugenommen. Die Farbe der Lösung hat sich nun etwas aufgehellt. Nach weiterem Zufügen von Ph_3P im Überschuß färbt sich das Reaktionsgemisch grün und schließlich „Molybdän-Blau“, was auf die Entstehung von partiell reduzierten Polymolybdaten zurückzuführen ist. Zu diesem Zeitpunkt ist der gesamte Gehalt an **K21** in der Reaktionslösung zersetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigt diese Beobachtung. Der Signalsatz von **K21** fehlt nun gänzlich und es lassen sich nur noch freies DPPM-Oxid, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ und Ph_3P nachweisen. In Anbetracht dieser Resultate muß die zwischenzeitlich entstandene Dioxo-Peroxo-Verbindung sehr rasch in einer Folgereaktion umgesetzt worden sein. Welcher Art ist diese Folgereaktion? W.P. Griffith et al. postulieren eine „Disproportionierung“ des anionischen Monoperoxokomplexes in den jeweiligen Mimoun-Komplex und das Metalloxid^[85]. (Der Begriff „Disproportionierung“ bezieht sich in diesem Fall nicht auf die Oxidationsstufe, sondern auf die Erhöhung und Erniedrigung der Anzahl der Peroxo-Funktionen im Komplex und sollte wohl eher durch „Dismutation“ ersetzt werden.) Dieser Fakt würde auch die eigenen NMR-Beobachtungen der Reaktion erklären. Der Mimoun-Komplex überträgt ein Sauerstoffatom auf das Phosphan und regeneriert sich anschließend durch „Dismutation“, d.h. eine Ligandumverteilung über verbrückende Zwischenstufen. Nachdem schließlich sämtliches **K21** durch einen Überschuß an Ph_3P umgesetzt worden ist, zersetzt sich der Metalloxidkomplex im Laufe der Zeit in Polymolybdate und sorgt so für die Blaufärbung der Lösung. Zurück bleibt nur freies DPPM-Oxid und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$. Die gleichen Beobachtungen wurden auch bei der Reaktion von **K21** mit DMSO gemacht. In den Kontroll-NMR-Spektren dieser Umsetzung finden sich auch nur **K21**, DPPM-Oxid, DMSO und Dimethylsulfon wieder.

Schema 24: Vermutlicher Reaktionsverlauf der Umsetzung von $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{dppm-Oxid})]$ **K21** mit nucleophilen Sauerstoffabstraktoren (Ph_3P , DMSO)



1.4. Zusammenfassung

Die Durchführung der Epoxidationskatalyse im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ mit d^0 -Metallsäuren und H_2O_2 überzeugt durch hohe Epoxidselektivitäten ($> 95\%$). Aufgrund der Trennung von Epoxid und H_2O im Zweiphasensystem wird die Diolbildung vermieden und die Aufarbeitung des Produkts vereinfacht. Der Katalysator $[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ stellt hierbei eine Ausnahme dar. Bei seinem Einsatz kommt es durchaus zur Hydrolyse des Oxirans, die wegen der enormen Oxidationskraft dieses Katalysators bis zur oxidativen Olefinspaltung (je nach Reaktionsbedingungen) führen kann. In dem Streben, die Olefinumsätze und Epoxid- wie auch H_2O_2 -Selektivitäten zu steigern, wurde eine Vielzahl an Versuchsparametern variiert und aus diesen Ergebnissen katalyserelevante Tendenzen abgeleitet.

Ligand-Lipophilie	<div style="text-align: center;"> </div>
--------------------------	--

Schon frühere Arbeiten haben gezeigt, daß die Reaktivität des Katalysators mit zunehmender Lipophilie des Tensidliganden steigt^[44]. Die steigende Extraktion des Katalysators in die organische Phase (Oxidationsphase) ist hierfür verantwortlich. Ab einer ⁿAlkylkettenlänge von zwölf Kohlenstoffatomen ist eine Erhöhung der Phasentransferaktivität und Epoxidausbeute nicht mehr feststellbar.

Ligand-Äquivalente	<div style="text-align: center;"> $x = 4 \longleftarrow \text{Ligandäquivalente} \longrightarrow x = 0$ </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; text-align: center;"> </div> <div> $L = \text{O}=\text{As}(\text{C}_{12})_3$ $M = \text{Mo}, \text{W}$ </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> </div>
---------------------------	---

Mit steigender Anzahl an Ligand-Äquivalenten nimmt der Anteil an inaktivem, disubstituiertem $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ in der Reaktionslösung zu. Die katalytisch aktive Spezies enthält einen an das Metallzentrum koordinierten Liganden L, ein Überschuß an L inhibiert die Katalyse.

Ligand- Nucleophilie/ O-Donor- stärke	H₂O₂:	← O-Donorstärke →
	Überschuß	$\begin{array}{c} \text{C}_{12} \\ \\ \text{O}^--\text{N}^+-\text{C}_{12} \\ \\ \text{C}_{12} \end{array} \approx \begin{array}{c} \text{C}_{12} \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{C}_{12} \\ \\ \text{C}_{12} \end{array} \gg \begin{array}{c} \text{C}_{12} \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{C}_{12} \\ \\ \text{C}_{12} \end{array} \approx \left[\begin{array}{c} \text{C}_{12} \quad \text{C}_{12} \\ \quad \\ -\text{O}-\text{Sb}- \\ \\ \text{C}_{12} \end{array} \right]_n$
	Unterschuß	$\begin{array}{c} \text{C}_{12} \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{C}_{12} \\ \\ \text{C}_{12} \end{array} > \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{C}_{12} \\ \\ \text{C}_{12} \end{array} > \begin{array}{c} \text{C}_{12} \\ \\ \text{O}^--\text{N}^+-\text{C}_{12} \\ \\ \text{C}_{12} \end{array} \gg \begin{array}{c} \text{C}_{12} \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{C}_{12} \\ \\ \text{C}_{12} \end{array} \approx \left[\begin{array}{c} \text{C}_{16} \quad \text{C}_{16} \\ \quad \\ -\text{O}-\text{Sb}- \\ \\ \text{C}_{16} \end{array} \right]_n$
		← Aktivität →

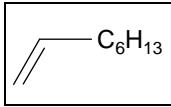
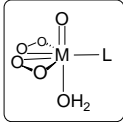
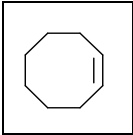

Mit zunehmender O-Donorstärke steigt das Koordinations- und Extraktionsvermögen des Liganden und somit die Reaktivität des Katalysators. Die Phasentransferkatalyse erweist sich als geschwindigkeitsbestimmender Katalyseschritt. Zu beachten ist, daß die Aktivität der Aminoxid-Katalysatoren stark von den Reaktionsbedingungen abhängt. Arbeitet man mit einem Überschuß an H₂O₂ relativ zum Olefin ([Olefin] : [H₂O₂] = 1 : 4), erweist sich das Aminoxid als bester Ligand. Bei einem inversen Olefin : H₂O₂-Verhältnis (4 : 1) nimmt die Performance der Aminoxid-Komplexe infolge H₂O₂-Zersetzung ab und der Arsanoxidligand bringt die besten Resultate.

Regenerationsfähigkeit des Katalysators	$4 \text{ } \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[60^\circ \text{ C, CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}]{1.0 \text{ mol\% } \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} \text{---} \text{Mo} \text{---} \text{L} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}} \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$													
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Katalyse-Zyklus a 24 h</th> <th>Umsatz [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>24</td></tr> <tr><td>2</td><td>24</td></tr> <tr><td>3</td><td>22</td></tr> <tr><td>4</td><td>21</td></tr> <tr><td>5</td><td>15</td></tr> <tr><td>6</td><td>8</td></tr> </tbody> </table>	Katalyse-Zyklus a 24 h	Umsatz [%]	1	24	2	24	3	22	4	21	5	15	6
Katalyse-Zyklus a 24 h	Umsatz [%]													
1	24													
2	24													
3	22													
4	21													
5	15													
6	8													

Der Katalysator [MoO(η²-O₂)₂(H₂O)(OAsⁿDodec₃)] kann ohne größeren Aktivitätsverlust bis zu viermal in einem neuen Katalyseansatz eingesetzt werden.

H₂O₂-Zersetzung und Extraktionsvermögen	
	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> Ligand L </div> <div style="text-align: center;"> $\text{O}=\text{As}(\text{C}_{12})_3 > \text{O}^--\text{N}^+(\text{C}_{12})_3 \gg \text{O}=\text{P}(\text{C}_{12})_3$ </div> </div>
	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> Metallzentrum M </div> <div style="text-align: center;"> $[\text{Mo}] \gg [\text{W}]$ </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;"> Komplex-Typ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \diagup \text{M} \diagdown \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{OH}_2 \end{array} \text{--- L} > \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{O} \diagup \text{M} \diagdown \text{OH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{Cl} \end{array} \text{--- L}$ </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> $\xleftarrow{\text{Extraktion}} \quad \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2\text{-Zersetzung}}$ </div> </div>

Der Zusammenhang zwischen Katalysatorextraktion und Epoxidationsreaktivität eines Komplexes wird durch diese Experimente belegt. Mit großem Abstand zeigt das Arsanoxid unter den Liganden das höchste Extraktionspotential. Die H₂O₂-Zersetzung wird zudem durch den Einsatz von Arsanoxid-Katalysatoren auf ein Mindestmaß reduziert. Im Gegensatz dazu wird H₂O₂ schon durch den Einfluß des freien Aminoxids zu einem Großteil in Wasser und Sauerstoff umgesetzt. Die größere Affinität zu σ -Donorliganden und damit eine schnellere Überführung des Katalysators in die organische Phase konnte den Komplexen mit Molybdän als Zentralatom zugeschrieben werden. Gleichwohl zeigt sich beim Vergleich der Katalysator-Typen [MO(η^2 -O₂)₂(H₂O)L] und [M(O)₂Cl₂(H₂O)L], daß die Mimoun-Komplexe den Metaldioxochloriden überlegen sind. Erstere lassen sich leichter in die organische Phase extrahieren und neigen weniger zur H₂O₂-Spaltung.

Katalysator- variation	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 20px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px;">  </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{O}-\text{M}-\text{L} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{OH}_2 \end{array} > \begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{O}=\text{O}-\text{M}-\text{L} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{OH}_2 \\ \\ \text{X} \end{array}$ </div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 20px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px;">  </div> <div> <p>1-Octen + 4 H₂O₂: [W] > [Mo]</p> <p>4 1-Octen + H₂O₂: [Mo] > [W]</p> </div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px;">  </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{O}-\text{Mo}-\text{L} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{OH}_2 \end{array} \approx \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{O}=\text{O}-\text{W}-\text{L} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{OH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} > \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{O}-\text{W}-\text{L} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{OH}_2 \end{array} \approx \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{O}=\text{O}-\text{Mo}-\text{L} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{OH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \approx \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{O}-\text{Re}-\text{L} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{OReO}_3 \end{array}$ </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  </div> </div>
-----------------------------------	---

Die Verwendung wenig nucleophiler α -Olefine wie 1-Octen erniedrigt die Epoxidationsgeschwindigkeit und erhöht den Stellenwert der Metall-katalysierten H₂O₂-Zersetzung als Nebenreaktion. Folglich zeigen die Mimoun-Komplexe mit ihrer geringen Tendenz, H₂O₂ zu spalten, bei α -Olefinen die höchste Aktivität. Innerhalb der Mimoun-Komplexe ändern sich die Reaktivitäten mit den Reaktionsbedingungen. Bei einem Überschuß an H₂O₂ verliert die H₂O₂-Zersetzung an Bedeutung und die Katalysatoren mit Wolfram als Zentralatom ergeben die höchsten Epoxidausbeuten. Reduziert man das Wasserstoffperoxidangebot, ist [MoO(η^2 -O₂)₂(H₂O)L] mit seinem guten Extraktionsvermögen und seiner sehr geringen Neigung, H₂O₂ zu spalten, der beste Katalysator. Bei sehr reaktiven Olefinen (Cycloocten) kommt durch die schnellere Epoxidation die H₂O₂-Zersetzung nicht zum Zuge. Die aktivsten Katalysatoren sind in diesem Fall [MoO(η^2 -O₂)₂(H₂O)(OAsⁿDodec₃)] (TON 5560) und [W(O)₂Cl₂(H₂O)(OAsⁿDodec₃)]. Die Komplexe K[VO(η^2 -O₂)₂(H₂O)(OAsⁿDodec₃)] und [CrO₃(OAsⁿDodec₃)] verfügen über keinerlei Epoxidationspotential.

<p>pH-Variation</p>	<div style="text-align: center;"> H_2O_2^- Zersetzung <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> pH-Optimum 1.5 - 2.0 </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> </div>
<p>Mit sinkendem pH-Wert steigt sowohl die Reaktivität als auch die H_2O_2-Zersetzung. Der optimale pH-Bereich, der eine quantitative Produktausbeute bei relativ hoher Reaktionsgeschwindigkeit gewährleistet, liegt bei 1.5 - 2.0.</p>	

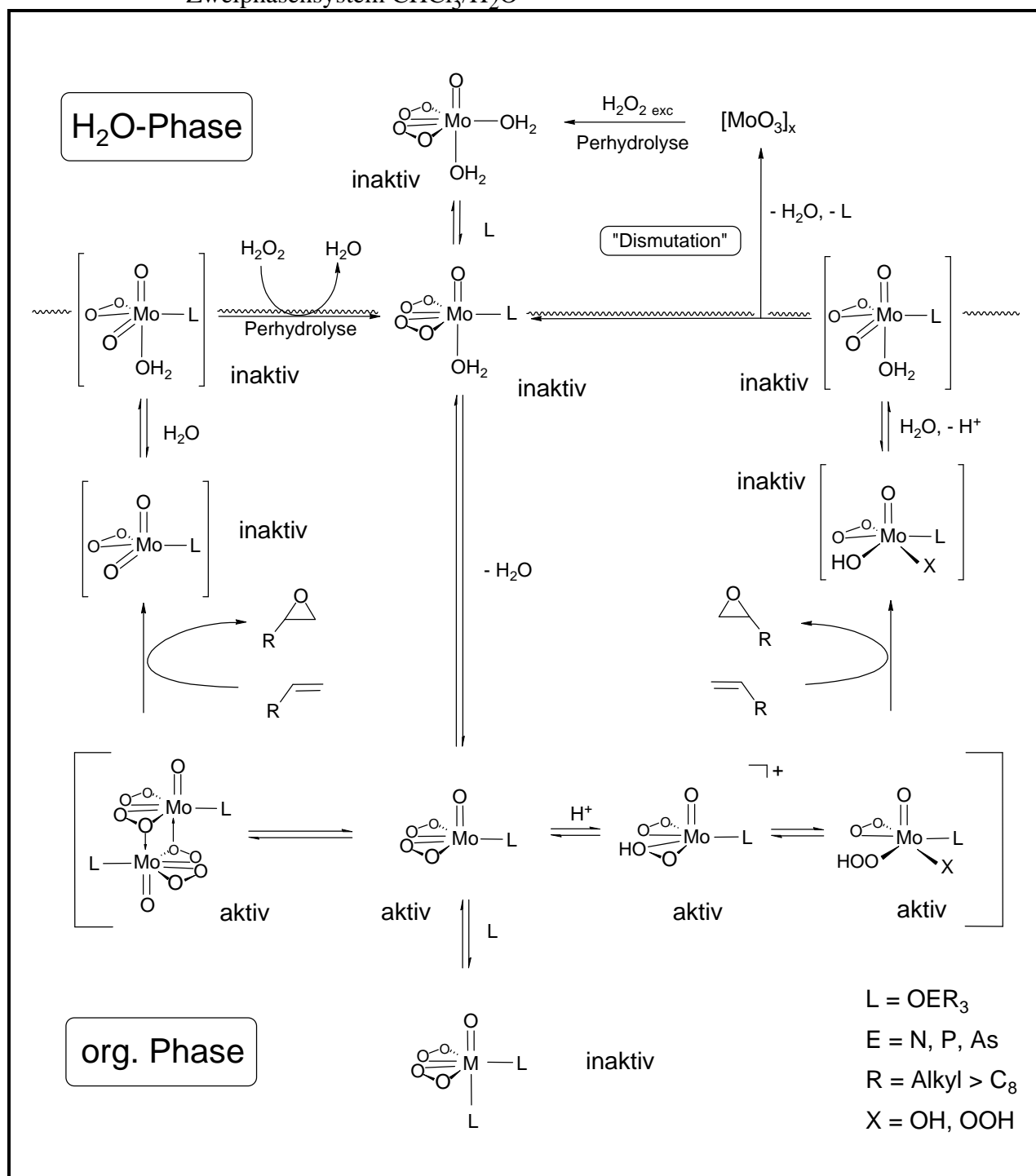
Berücksichtigt man das Extraktionsvermögen des Tensidliganden, die Neigung des Katalysators H_2O_2 zu zersetzen, die Katalysatoraktivität und -lebensdauer, so erweist sich folgender Komplex mit Abstand als bester Katalysator:

<p>Beste Katalysator der Olefinepoxidation im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$</p>	<div style="text-align: center;"> </div>
---	--

Dieser Katalysator arbeitet im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ bis zu einer H_2O_2 -Konzentration von 1%, bei hohen Umsätzen von Olefin, mit 99 % Epoxid- und 99 % H_2O_2 -Selektivität.

Der Mimoun-Komplex unterliegt während des Katalysezyklus im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ einem komplizierten Gleichgewichts-Schema, das wie folgt zusammengefasst ist.

Schema 25: Reaktionsschema der Mimoun-Komplex-katalysierten Olefinepoxidation im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$



2. Metallkomplex-katalysierte Oxidation von sekundären Alkoholen mit H_2O_2

Die d^0 -Metall-katalysierte Oxidation sekundärer Alkohole mit Metallen der sechsten Nebengruppe ist in der Literatur ein oft behandeltes Thema. Dabei hat sich gezeigt, daß im Zweiphasensystem (chloriertes Lösungsmittel/Wasser) anionische Mimoun-Komplexe des Molybdäns und Wolframs und deren Polyoxometallate ausgezeichnete Katalysatoren für diesen Zweck sind (97 % Ausbeute an Cyclohexanon bei Oxidation von Cyclohexanol mittels Wolframat, siehe Kap. III.D.2.2.)^[136]. Im Gegensatz zum elektrophilen Sauerstofftransfer der Olefinepoxidation wächst die Aktivität des Katalysators nicht mit seiner Elektrophilie, sondern mit seiner Nucleophilie^[130-133,136,211]. Deswegen gelten die neutralen Mimoun-Komplexe des Molybdäns und Wolframs bis heute diesbezüglich als inaktiv. Durch die Koordination tensidartiger, starker σ -Donorliganden könnte es dennoch möglich sein, diese Komplexklasse für die Alkoholorxidation zu gewinnen. Im Gegensatz zu den späteren Metallen seiner Triade ist Chrom als Zentralatom eines Mimoun-Komplexes bereits seit längerem in der Oxidation von Alkoholen etabliert. In der Form von $[\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{py})]$ wird es als stöchiometrisches Oxidationsmittel verwendet oder als Oxidationskatalysator in Verbindung mit $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}_2$ (NPC) benutzt (84 % 1-Indanon aus 1-Indanol, siehe Kap. III.D.2.2.)^[134]. Die Aktivierung von wäßrigem H_2O_2 mit Hilfe dieser Chromverbindung gelingt jedoch nur unzureichend (40 % 1-Indanon aus 1-Indanol, siehe Kap. III.D.2.2.)^[134], weshalb sich auch hier möglicherweise durch die Verwendung von Tensidliganden ein Ausweg anbietet.

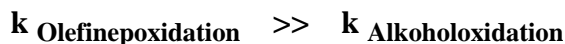
Als Katalysatoren sollen vorwiegend d^0 -Komplexe des Typs $[\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{py})]$ und $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) eingesetzt werden. Aber auch $[\text{M}(\text{O})_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) und Diperoxokomplexe des Vanadiums werden ihr Potential in der Alkoholorxidation unter Beweis stellen. Als Liganden sollen die bereits bewährten Trialkylelementoxide der fünften Hauptgruppe ebenso getestet werden wie modifizierte Pyridine mit langkettigen Alkylsubstituenten. Cyclohexanol ist in diesem Zusammenhang ein häufig eingesetzter Modellalkohol, der deshalb in den folgenden Untersuchungen verwendet werden soll.

Die Produktselektivitäten der Reaktion bezüglich des Ketons liegen immer über 97 % (siehe Kap. VI.J.).

2.1. Variation der Katalysatorkomplexe

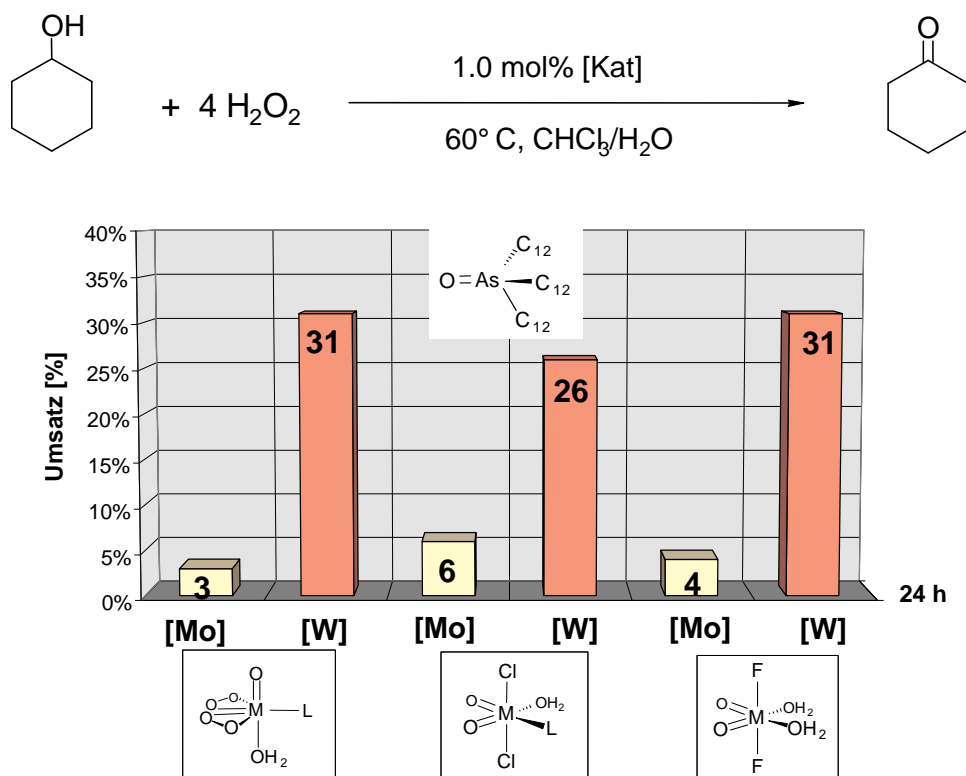
Um die Oxidationskraft des Katalysators bezüglich Olefin und Alkohol vergleichen zu können, wurden die Reaktionsbedingungen der Epoxidationskatalyse übernommen. Findet die Katalyse mit einem Unterschuß an H_2O_2 statt, sind die Umsätze mit jeder Art

Deswegen wurde die Alkoholoxidation immer in Gegenwart von vier Äquivalenten H_2O_2 durchgeführt. Allein dieser Umstand verdeutlicht schon die geringere Neigung der d^0 -Peroxo-komplexe der sechsten Nebengruppe, Alkohole zu oxidieren:



Versuch J-1.2. beschreibt die Reaktivität der unterschiedlichen Katalysatoren. Betrachtet man dabei nur die Molybdän- und Wolframkomplexe $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ und $[\text{M}(\text{O})_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$, fällt ein Merkmal sofort ins Auge: die generell wesentlich höhere Reaktivität der Katalysatoren mit Wolfram als Zentralatom.

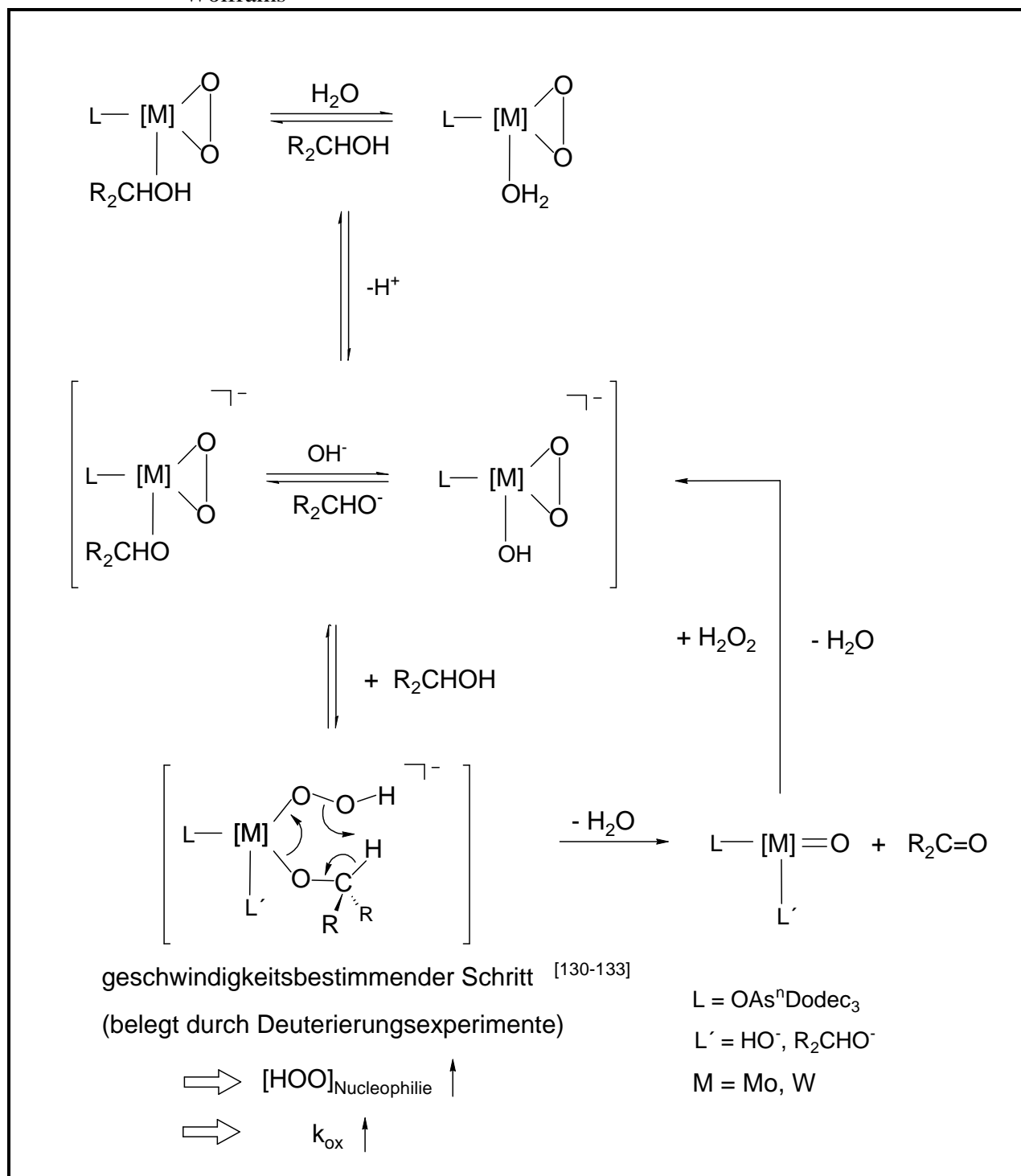
Versuch J-1.2. d^0 -Molybdän- und Wolfram-Katalysatoren



Der Komplex-Typ spielt offenbar keine große Rolle. Entscheidend für eine ansprechende Katalysatorleistung ist das Metallzentrum. Während die Molybdänkomplexe nach 24 h ca. 5 % Cyclohexanol zum Keton oxidiert haben, liegt der Umsatz der Wolfram-Katalysatoren bei zufriedenstellenden ca. 30 %. Aufgrund seiner stärkeren Acidität ($[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: $\text{pK}_s[\text{Mo}] = 1.85$, $\text{pK}_s[\text{W}] = 0.12^{[53]}$) bildet der Wolframkomplex unter den Reaktionsbedingungen verstärkt eine deprotonierte, anionische Spezies aus, welche letztlich für die Alkoholoxidation verantwortlich ist. Ob dieses Anion ein Hydroxy- oder Alkoxykomplex ist,

Funktion nucleophil aktiviert ist und dadurch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse, die Deprotonierung des α -Kohlenstoffatoms des Alkohols, gefördert wird^[130-133].

Schema 26: Vermutlicher Reaktionsmechanismus der Oxidation von sekundären Alkoholen durch Mimoun-Katalysatoren des Molybdäns und Wolframs^[130-134]

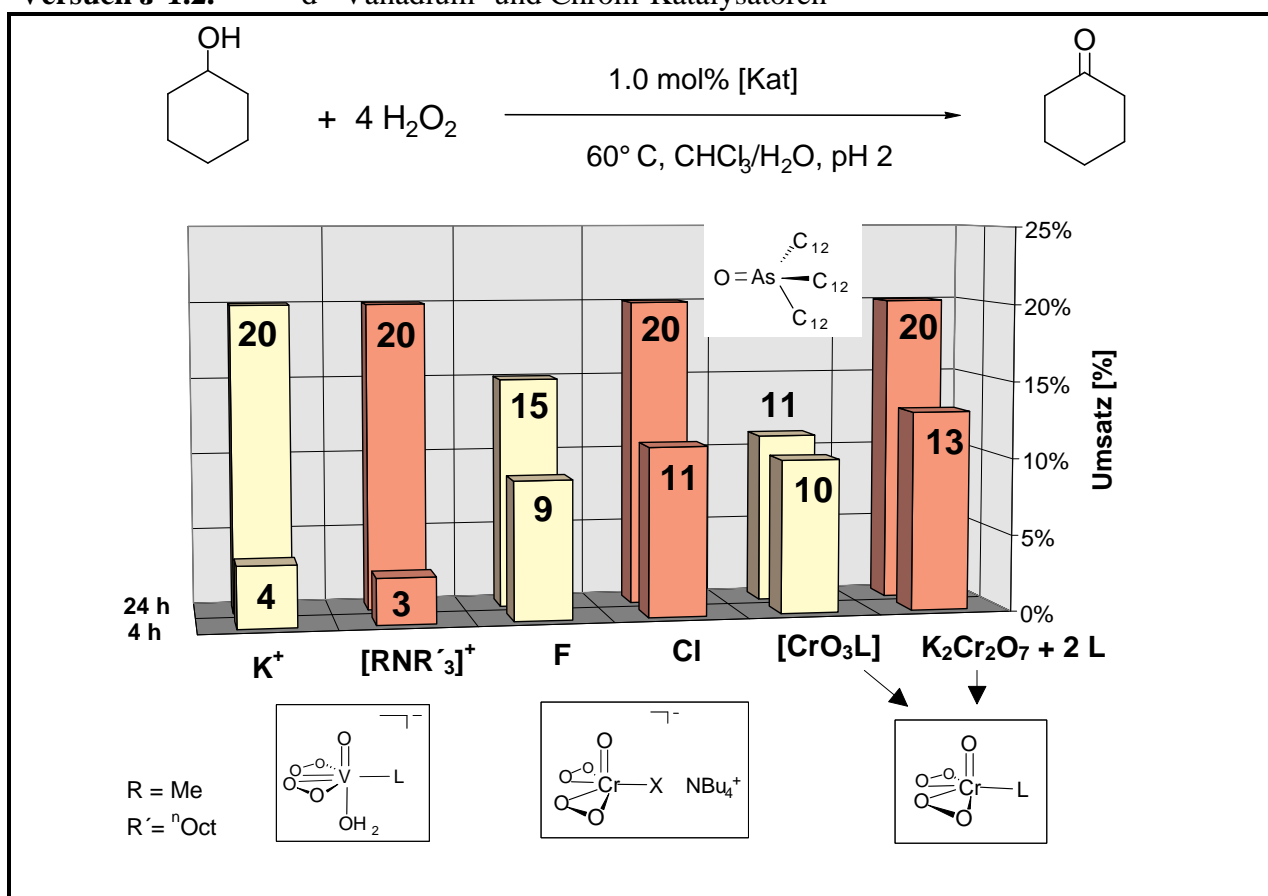


Eine Erhöhung des pH-Wertes auf 8-9 hat keinen Einfluß auf die Katalyse. Unter solchen Reaktionsbedingungen liegt der Katalysator in Form verschiedener Peroxometallate vor, die teilweise in der Lage sind, $^1\text{O}_2$ zu generieren^[207,208,224]. In Anbetracht dieses Ergebnisses kann die Oxidation des Alkohols durch $^1\text{O}_2$ ausgeschlossen werden.

In allen Fällen war das Wasserstoffperoxid nach 24 h vollständig verbraucht. Daran sieht man, daß höhere Ausbeuten an Keton durch die konkurrierende Metall-katalysierte H_2O_2 -Zersetzung verhindert werden.

Diese Beobachtung wurde ebenso bei der Verwendung von Vanadium(V)- und Cr(VI)-Katalysatoren gemacht. Die maximalen Umsätze liegen in diesen Fällen bei 20 %.

Versuch J-1.2. d^0 -Vanadium- und Chrom-Katalysatoren

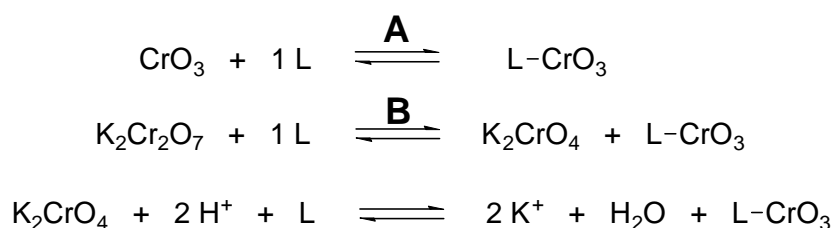


Auch die Addition eines phasentransferaktiven Kations in Form von $[\text{MeN}^n\text{Oct}_3]\text{Cl}$ zum Vanadium-Katalysator erhöht die Ketonausbeute nicht. Im Vergleich zu allen anderen Katalysatoren besitzen die Chromkomplexe die höchste Reaktivität. Mit einem Umsatz von bis zu 13 % nach vier Stunden liegen sie auch klar vor den Wolfram-Katalysatoren (5 %/4 h). Auch im weiteren Verlauf der Reaktion wird kein zusätzliches Keton gebildet, nachdem ein Fünftel des Alkohols oxidiert wurde. Das hat zwei Gründe. Zum einen ist das Wasserstoffperoxid nach 24 h vollständig aufgebraucht, zum anderen hat sich der Katalysator nach dieser Zeit zersetzt. Selbst nach erneuter H_2O_2 -Zugabe wurden keine weiteren Umsätze mit den

der Lösung verfolgt werden. Nach dem Verbrauch des Wasserstoffperoxids schlägt die Farbe der Reaktionslösung von Violett nach Rotbraun um, was auf die Entstehung von Dichromat oder paramagnetischer Cr(V)-Spezies hinweist. Mit fortschreitender Reaktionsdauer entfärbt sich die organische Phase immer mehr und die wäßrige Phase nimmt eine braune Färbung an. Nach 24 h schließlich schimmert die Wasserphase grün und deutet somit die vollständige Reduktion des Katalysators zu Cr(III) an, welches unter den Reaktionsbedingungen (pH < 7) mit H₂O₂ nicht wieder zu Cr(VI) regeneriert werden kann^[212]. Die organische Phase ist zu diesem Zeitpunkt komplett entfärbt.

Um die Reduktion des Katalysator-Metallzentrums zu vermeiden, wurden am Diperoxokomplex anionische Halogenidliganden (F und Cl) eingeführt. Die zusätzliche Ladungsdichte am Zentralatom sollte die Stabilität des Katalysators verbessern und seine Reaktivität durch Steigerung der Nucleophilie erhöhen. Keines der beiden Ziele konnte mit dem Einsatz der Katalysatoren [ⁿBu₄N][CrO(η²-O₂)₂X] (X = F, Cl) erreicht werden. In Anbetracht dieser Ergebnisse und der Tatsache, daß die jeweiligen Hydroxy-Anionen [CrO(η²-O₂)₂(OH)]⁻ zur unkontrollierten Zersetzung neigen, wurde auf zusätzliche Versuche bei pH-Werten ≥ 7 verzichtet.

Der Komplex [CrO(η²-O₂)₂L] wird während der Reaktion in situ erzeugt. Dabei kann man von zwei unterschiedlichen Chromedukten ausgehen, [CrO₃L] (Weg A)^[185] oder K₂Cr₂O₇ (Weg B)^[212].



Augenscheinlich wirkt sich die letztere Variante positiv auf die Lebensdauer und Aktivität des Katalysators aus (Weg A: 11 %/24 h; Weg B: 20 %/24 h). Die Ursache hierfür wurde noch nicht gefunden.

Zusammenfassend sind die Metallzentren der Katalysatoren nach ihren Ausbeuten (nach vier bzw. 24 h) wie folgt aufzureihen:

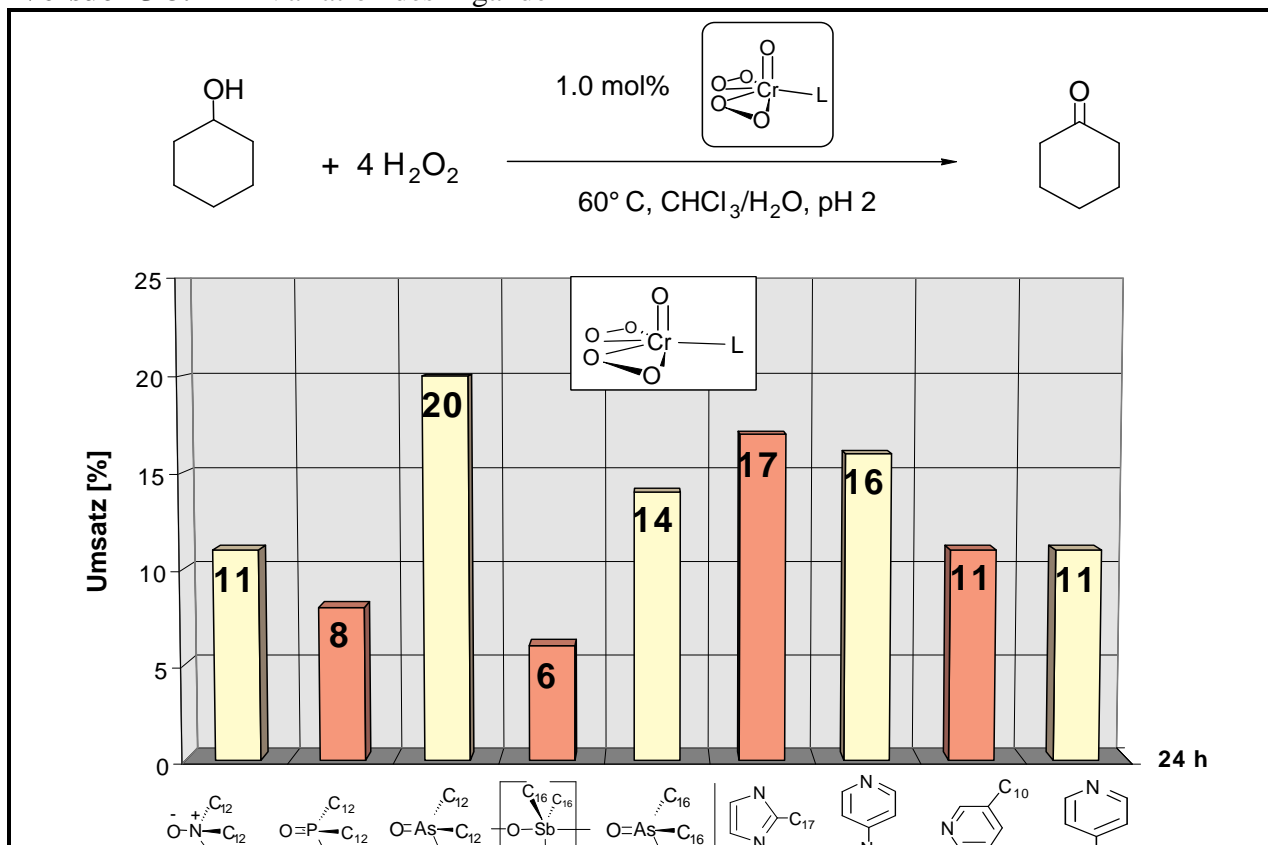
Ausbeute Keton [4h] (Umsatz × Selektivität)	Cr(VI) > W(VI) ≥ V(V) >> Mo(VI)
Ausbeute Keton [24h] (Umsatz × Selektivität)	W(VI) > Cr(VI) ≈ V(V) >> Mo(VI)

2.2. Variation des Liganden

Analog zu den Epoxidationsversuchen sollte sich auch bei der Alkoholoridation die Reaktivität des Katalysators durch entsprechendes Ligandendesign beeinflussen lassen. Graphik J-3. gibt die Versuche wieder, die diesbezüglich unternommen wurden. Als Liganden wurden die bekannten Trialkylelementoxide und die Arsinsäure (HO)OAsⁿHexadec₂ getestet. Da der Pyridinkomplex [CrO(η²-O₂)₂(py)] bereits als stöchiometrisches Oxidationsmittel bekannt ist^[234], lag der Einsatz modifizierter Pyridin-Tensidliganden ebenfalls nahe. Die Ligandvariation wurde am Mimoun-Komplex des Chroms durchgeführt, da dieser die höchste Reaktivität aufweist.

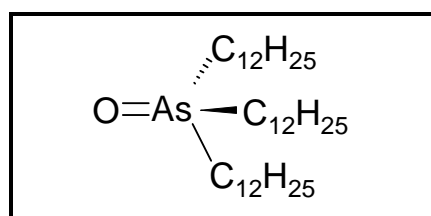
In der Gruppe der Elementoxide spiegelt sich der Trend aus den Epoxidationsversuchen wider. Mit steigender O-Donorstärke des Tensids wächst der Umsatz. Die Phosphanoxid- und Stibanoxid-Katalysatoren stellen in der Reaktivitätsreihe die schlechteste Wahl dar. Aminoxid- und Arsanoxid-Katalysator ähneln sich in ihrer Reaktivität (ONⁿDodec₃: 11 %/ 2 h, OAsⁿDodec₃: 10 %/2 h). Allerdings führt die wesentlich größere Stabilität des Arsanoxids zu einer längeren Lebensdauer des entsprechenden Katalysators und damit zu absolut höheren Umsätzen mit fortschreitender Reaktion. Beim Aminoxid-Vertreter kommt die Reaktion schon nach zwei Stunden zum Erliegen. Der Arsinsäure-Komplex ordnet sich mit 14 % Umsatz (24 h) zwischen die beiden zuvor besprochenen Katalysatoren ein.

Versuch J-3. Variation des Liganden



Beim Vergleich der Azaaromaten-Katalysatoren schneiden die Vertreter der alkylierten Pyridine am schlechtesten ab und erreichen mit 11 % Umsatz den Wert des Aminoxid-Komplexes. Merklich besser sind die Ergebnisse des Aminopyridin- und Imidazol-Katalysators (16 % und 17 %/24 h). Dieser Umstand könnte durch den +M-Effekt des zweiten Stickstoffatoms der Liganden ausgelöst werden. Dadurch wird die Nucleophilie des Liganden gesteigert und so seine Koordinationsfähigkeit verbessert. Die Senkung der Lewis-Acidiät der d⁰-Metallsäure fällt deswegen stärker aus, wodurch die Peroxo-Funktion des Katalysators für den entscheidenden Reaktionsschritt (Deprotonierung des α-Kohlenstoffatoms) aktiviert wird. Insgesamt bleibt festzuhalten, daß auch auf dem Gebiet der Metall-katalysierten Alkohol-oxidation Verbindungen mit dem Arsanoxidliganden (20 %/24 h) die besten Ergebnisse erzielen.

Bester Ligand:



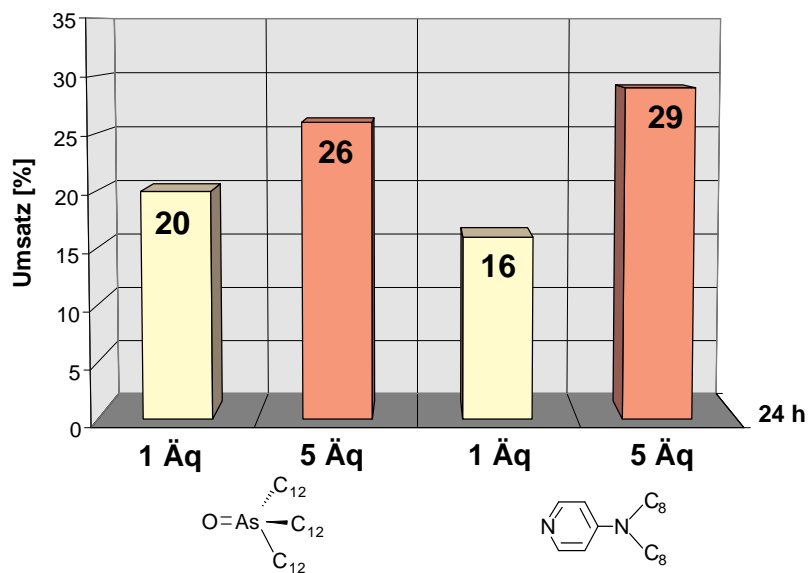
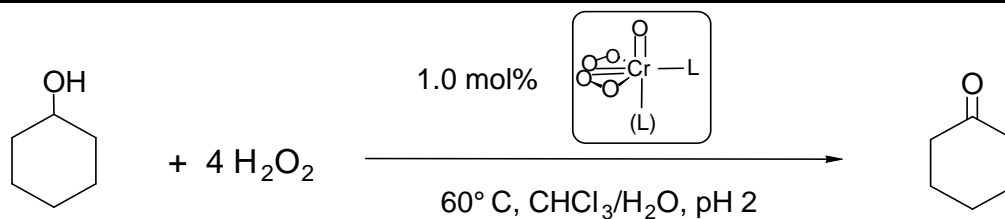
2.3. Variation der Ligand-Äquivalente

Wie bereits gezeigt werden konnte, ist die Basizität des Katalysator-Peroxosauerstoffatoms von enormer Wichtigkeit für die katalytische Reaktivität der jeweiligen Verbindung. Würde man am Katalysator einen zweiten Tensidliganden einführen, ließe sich die Lewis-Acidiät des Zentralatoms weiter senken und so die Nucleophilie der Peroxogruppe verbessern. Aus diesem Grund sollten sich durch Zugabe eines Tensidüberschusses höhere Ausbeuten erzielen lassen, ganz im Gegensatz zur Olefinepoxidation.

Tatsächlich erhält man bei Zugabe von fünf Äquivalenten Tensid höhere Ketonausbeuten (Versuch J-4.). Am deutlichsten tritt der Effekt beim 4-Dioctylamino-pyridin zu Tage. Die Verfünffachung der Ligandkonzentration bewirkt nahezu eine Verdoppelung der Katalysatoraktivität von 16 % (ein Äquivalent) auf 29 % (fünf Äquivalente). Auch im Falle des Arsanoxids konnte eine Steigerung des Umsatzes von 20 % auf 26 % beobachtet werden.

Die Resultate dieses Experiments unterstützen den in der Literatur postulierten Reaktionsmechanismus (Kap. III.D.2.1.), wonach die H-Abstraktion am α-Kohlenstoffatom des Alkohols durch eine erhöhte Nucleophilie des Katalysators, insbesondere seiner Peroxogruppe, erleichtert wird.

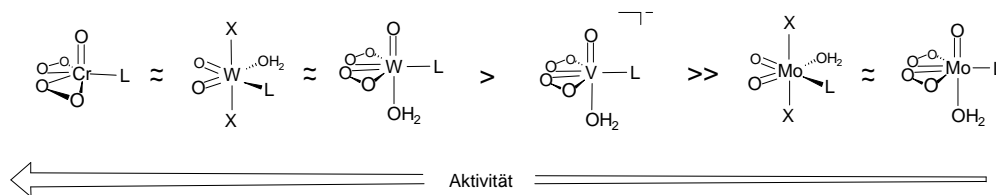
Versuch J-4. Variation der Ligand-Äquivalente



2.4. Zusammenfassung

Die Oxidation von sekundären Alkoholen im Zweiphasensystem CHCl₃/H₂O stellt gänzlich andere Anforderungen an den Katalysator als die Epoxidation von Olefinen. Die Reaktivität der Komplexe sinkt bei abnehmender Elektronendichte am Metallatom und steigt bei größerer Nucleophilie der Peroxo-Funktion des Katalysators (verringerte Lewis-Acidität). Diese Tatsache zieht sich wie ein roter Faden durch alle Untersuchungen.

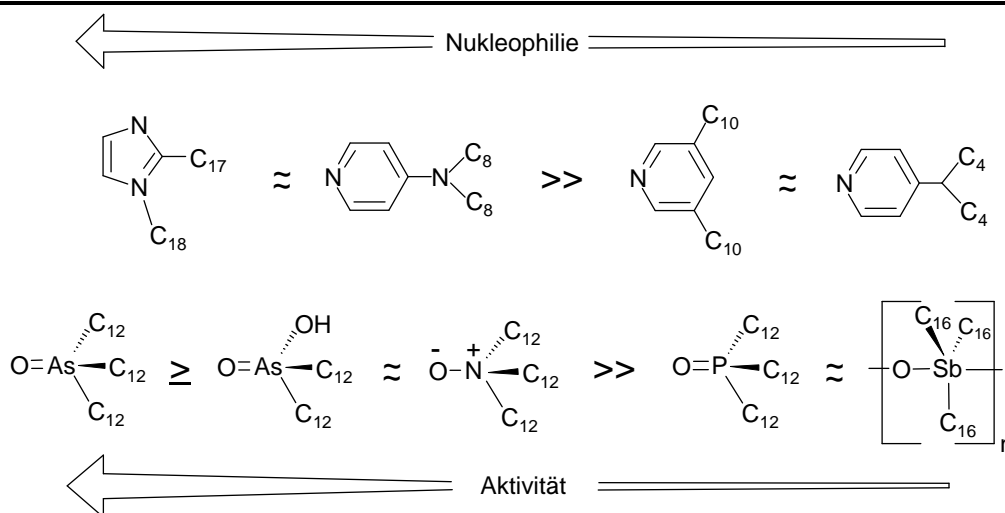
Katalysator-variation



Die höchsten Umsätze bei durchweg hohen Selektivitäten (> 97 %) lassen sich mit den Wolfram-Katalysatoren erzielen, wobei der Komplex-Typ als solcher kein ausschlaggebender Faktor ist. Die Katalysatoren mit Molybdän als Zentralatom weisen bei den unterschiedlichen Komplex-Typen ebenfalls keine Reaktivitätsunterschiede auf. Sie zeigen mit Abstand die geringsten Umsätze. Der anionische Vanadiumkomplex ist auf der Reaktivitätsskala zwischen Wolfram und Molybdän anzusiedeln. Der aktivste Katalysator mit den höchsten Ketonausbeuten nach zwei Stunden ist $[\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}]$. Allerdings nimmt die Aktivität des Katalysators durch H_2O_2 -Spaltung und Zersetzung des Chromkomplexes mit fortschreitender Reaktionsdauer überdurchschnittlich ab, so daß die absoluten Umsätze nach 24 h merklich hinter denen der Wolfram-Katalysatoren zurückbleiben.

Ligand-

Variation

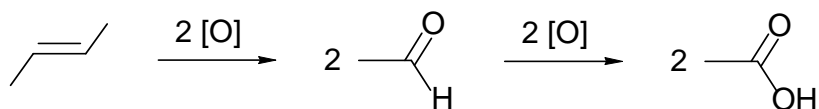


Mit zunehmender Ligand-Nucleophilie steigt das Koordinations- und Extraktionsvermögen des Liganden. Gleichzeitig sinkt die Lewis-Acidität des Katalysator-Zentralatoms. Allgemein zeigen die Versuche der Pyridinderivate bessere Ergebnisse als die der Trialkylelementoxide oder die der Arsinsäure. Der höchste Umsatz wird jedoch bei Verwendung des Arsanoxidligenanden erreicht.

Ligand-Äquivalente	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $x = 4$ </div> <div style="text-align: center;"> Ligand- Äquivalente </div> <div style="text-align: center;"> $x = 0$ </div> </div> <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> $\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_2 + x \text{L}$ </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> Aktivität </div> <div style="text-align: center;"> </div> </div>
	<p>Mit zunehmender Ligandkonzentration steigt der Anteil an disubstituiertem $[\text{CrO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_2]$ in der Reaktionslösung^[234]. Diese Spezies verfügt über einen nucleophileren Peroxosauerstoff als der monosubstituierte Komplex und besitzt deswegen die größere Reaktivität. Folglich steigt bei der Alkoholoxidation die Reaktivität mit der Ligandkonzentration. Besonders eindrucksvoll tritt dieser Effekt bei der Verwendung von Pyridinderivaten zu Tage. Hier wird nach 24 h nahezu eine Verdopplung des Umsatzes beobachtet.</p>

3. Metallkomplex-katalysierte oxidative Spaltung von Olefinen mittels H_2O_2

Nach der Olefinepoxidation und der Oxidation von sekundären Alkoholen zu Ketonen wäre die Darstellung von Carbonsäuren, ausgehend von den jeweiligen Aldehyden, eine weitere lohnenswerte Aufgabe für die Oxidationskatalysatoren. Nimmt man als Edukt keine Carbonylverbindung, sondern ein Olefin und läßt es die gesamte Oxidationskette bis zur Carbonsäure durchlaufen, spricht man von einer oxidativen Spaltung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung.

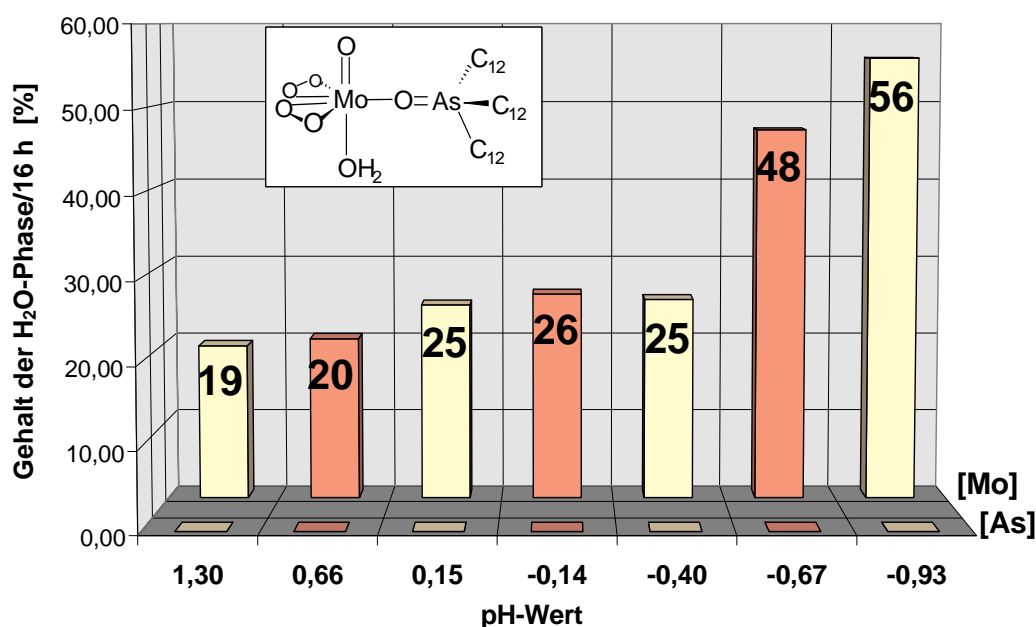
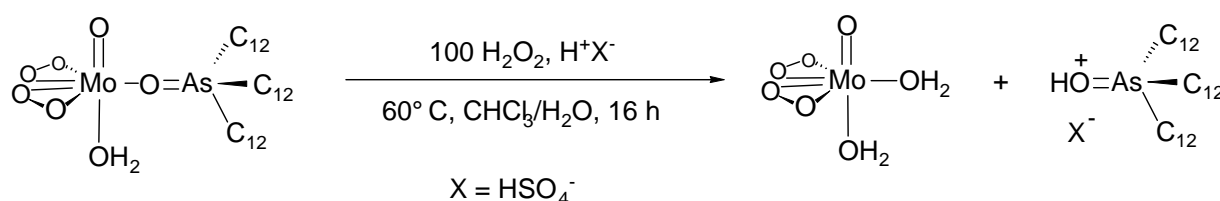


Dieser Prozeß ist von großem industriellem Interesse, da er es ermöglicht, die bei vielen großchemischen Reaktionen anfallenden Olefine sinnvoll zu nutzen. So könnte man die für die Nylonproduktion wichtige Adipinsäure (1,6-Hexandisäure) aus Cyclohexen

der sechsten Nebengruppe (Mo, W) etablieren. Der Einsatz von neutralen Mimoun-Katalysatoren ist bis heute nahezu unbekannt und wenig erfolgreich^[44,151].

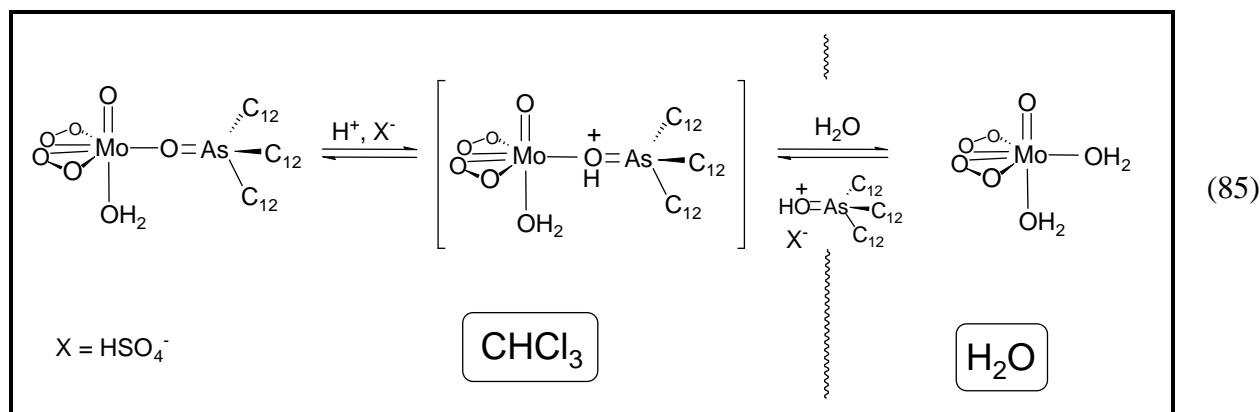
In Vorversuchen konnte die pH-Abhängigkeit der Olefinspaltung nachgewiesen werden. Setzt man 1-Octen und Cycloocten als Olefine ein, hat sich gezeigt, daß erst ab einem pH-Wert von 0.00 die Spaltung der C=C-Doppelbindung möglich ist. Ist die Protonenkonzentrationen niedriger, verharrt die Katalyse auf der Stufe des Epoxids. Möglicherweise ist der entscheidende Schritt der Olefinspaltung die zwischenzeitliche protonenkatalysierte Hydrolyse des Oxirans zum Diol. Das pH-Optimum für die oxidative Olefinspaltung mit Mimoun-Komplexen des Molybdäns und Wolframs liegt bei -0.40. Eine weitere Absenkung des pH-Wertes verschlechtert die Resultate, da der Katalysator zersetzt wird. In Versuch I-6. wurde die pH-Abhängigkeit der Katalysatorstabilität untersucht. Der Mo⁶⁺-Gehalt der wäßrigen Phase wurde mittels AAS bestimmt.

Versuch I-6. pH-Abhängigkeit der Katalysatorstabilität im Hinblick auf Gl. 86



Bis zu einem pH-Wert von -0.40 kann die Zersetzung des Katalysators vernachlässigt werden. Erhöht sich die Protonenkonzentration weiter, wird vermutlich zunächst der Arsanoxidligand protoniert und anschließend durch ein Wassermolekül aus der Koordinationssphäre des Metalls verdrängt. Der Komplex geht schließlich als Diaqua-Mimoun-Komplex in die

wäßrige Phase über, während der protonierte Tensidligand vollständig in der organischen Phase verbleibt.



Desweiteren konnte in Referenzexperimenten nachgewiesen werden, daß der Umsatz des Olefins auch unter stark sauren Bedingungen nur mit Hilfe eines d^0 -Metall-Katalysators gelingt. Fehlt dieser, findet keine Reaktion statt.

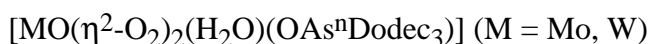
3.1. Mimoun-Komplexe $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) als Katalysatoren für die Spaltung verschiedener Olefine

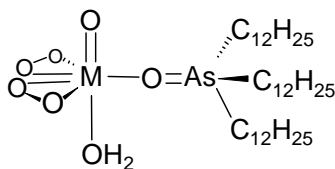
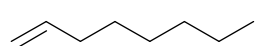
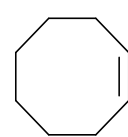
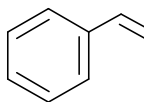
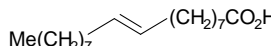
Um die vollständige Spaltung des Olefins zu ermöglichen, muß mit einem hohen Überschuß an H_2O_2 gearbeitet werden. Die Katalyse wurde deshalb in Gegenwart von sechs Äquivalenten Wasserstoffperoxid durchgeführt, denn die oxidative Spaltung einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in zwei Carboxygruppen erfordert vier Äquivalente H_2O_2 . Der pH-Wert wurde durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure auf -0.40 eingestellt. Als Katalysatorkonzentration wurde 2.0 mol% gewählt. Die weiteren Reaktionsbedingungen wurden aus früheren Experimenten (Epoxidation und Alkoholoxidation) übernommen.

In den Versuchen K-2. und K-3. wurden verschiedene Olefine mit den Mimoun-Katalysatoren des Tridodecylarsanoxids umgesetzt ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Die Resultate sollen im folgenden, getrennt nach den eingesetzten Olefinen, diskutiert werden. Alle Katalyseversuche wurden ^1H -NMR-spektroskopisch quantitativ (durch Zugabe eines IST) und qualitativ (Referenzspektren) ausgewertet (siehe Kap. VI.K.)

1-Octen: Mit nur einem Alkylsubstituenten ist das Olefin nur wenig für die Epoxidation aktiviert, so daß sein Umsatz nicht quantitativ verläuft (85 % bzw. 76 %). Das zwischenzeitlich entstehende Epoxid wird bei einem pH-Wert von -0.40 quantitativ hydrolysiert und perhydrolysiert.

Versuch K-2. und K-3. Olefinspaltung mittels neutraler Mimoun-Katalysatoren



$\text{Olefin} + 6 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}, 60^\circ \text{C}, 24 \text{ h}]{2.0 \text{ mol\% [Kat], pH -0.40}} \text{Epoxid} + \text{Diol} + \text{Aldehyd} + \text{Carbonsäure}$						
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">[Kat]</div>  </div>					M = Mo, W	
Olefin	[M]	Umsatz [%]	Epoxid [%]	Diol [%]	Aldehyd [%]	Carbonsäure [%]
	Mo	85	3 (3)	57 (67)	-	4(5) ¹
	W	76	-	50 (66)	-	10 (13) ¹
	Mo	100	57 (57)	9 (9)	-	- ²
	W	100	48 (48)	6 (6)	-	- ²
	Mo	97	-	50 (51)	5 (5)	26 (27) ³
	W	100	-	32 (32)	-	53 (53) ³
 Ölsäure	Mo	100	-	85 (85)	-	7 (7) ⁴
	W	100	-	64 (64)	-	13 (13) ⁴

in Klammern aufgeführte Werte geben die Selektivität an; ¹Heptansäure ²Korksäure ³Benzoessäure ⁴Nonansäure + 1,9-Nonandisäure

Nach 16 h lassen sich 57 %([Mo]) bzw. 50 % ([W]) Diol nachweisen. Im ¹³C-NMR-Spektrum konnte anhand eines Signals bei 85.6 nm auch die Bildung von Hydroperoxiden

78 und 85 ppm^[213,235]. Auch Venturello et al. konnten bei der oxidativen Spaltung offenkettiger Olefine mit Polyoxometallat-Katalysatoren Hydroperoxidzwischenstufen isolieren^[146]. Offenkettigen Epoxiden stehen folglich zwei Reaktionswege offen: die Hydrolyse und die Perhydrolyse (siehe Schema 11, Kap. III.D.3.1.).

Die Spaltung des Diols zu den entsprechenden Carbonsäuren (Heptansäure und Ameisensäure) vollzieht sich nur in geringem Umfang, wobei der Wolfram-Katalysator dank seiner höheren Aktivität in der Alkoholorxidation besser abschneidet. Seine absolute Ausbeute an Heptansäure ist mit 10 % mehr als doppelt so hoch wie die des Katalysators mit Molybdän als Zentralatom (4 %).

Cycloocten: Das Cycloalken reagiert zu 100 %. Nach Beendigung der Reaktion liegt als Hauptprodukt das sehr hydrolysestabile Cyclooctanoxid vor. Die Abnahme der Epoxidausbeute mit zunehmender Reaktionsdauer zeigt, daß das Epoxid während der Katalyse nicht nur hydrolysiert wird, sondern auch andere, noch nicht geklärte Reaktionskanäle einschlägt. Ist die Ausbeute an Epoxid nach acht Stunden mit 96% ([Mo]) noch nahezu quantitativ, sackt sie nach 24 h auf 57 % ([Mo]) ab, wobei nur 9 % Diol entstanden ist. Zu welchen Produkten das Epoxid abreagiert, kann nur vermutet werden. Sehr wahrscheinlich haben sich unter der Einwirkung der Protonensäure Polymere gebildet.

Die Bildung von Hydroperoxiden kann aufgrund des ¹³C-NMR-Spektrums ausgeschlossen werden (keine Signale im entsprechenden Bereich^[213,235]), was wiederum die Ergebnisse Venturellos bestätigt. Er beobachtete bei der Reaktion von Cycloalkenen mit Polyoxometallaten nur Hydrolyseprodukte als Zwischenstufe. Neben Epoxid und Diol konnte kein weiteres Produkt identifiziert werden. Die Spaltung bis zur 1,8-Octandisäure (Korksäure) bleibt aus, was mit der großen Oxidationsstabilität des cyclischen Diols zusammenhängt.

Styrol: Die einzigen nachweisbaren Produkte der Oxidation von Styrol sind 1-Phenyl-1,2-ethandiol und Benzoesäure. Im Falle des [Mo]-Katalysators sind auch 5 % Benzaldehyd in der Reaktionslösung vorhanden. Die Hydrolyse des Styroloxids stellt offenbar kein Problem dar (0 % Epoxid), und der mesomere Einfluß des Phenylrests aktiviert das Diol für die weitere Oxidation zur Carbonsäure. Mit Benzoesäureausbeuten von bis zu 53 % ist Styrol das weitaus am leichtesten zu spaltende Olefin der Versuchsreihe.

Dieses Ergebnis kann sich aber nicht mit denen messen, die bei Einsatz der als Spaltungskatalysatoren etablierten Polyoxometallate erreicht werden können. So gelingt Venturello^[146] mit nur einem mol% $[\text{nOct}_3\text{NMe}]_3\{(\text{PO}_4)[\text{WO}(\eta^2\text{-O}_2)_2]_4\}$ eine 87 %ige Ausbeute von Benzoesäure nach nur fünf Stunden. Allgemein kann man sagen, daß mit den Mimoun-Katalysatoren nicht die Aktivität der Polyoxometallate bezüglich der Olefinspaltung erreicht wird.

Das unterschiedliche Vermögen der beiden Katalysatoren, Alkohole zu oxidieren ($[\text{W}] >$

des Molybdän-Katalysators beträgt die Ausbeute an Diol noch 50 % und die an Benzoesäure lediglich 26 %. Der Wechsel zu Wolfram als zentrales Metallatom erhöht den Umsatz an Diol, so daß dessen Gesamtausbeute auf 32 % sinkt und gleichzeitig der Carbonsäureanteil auf 53 % zunimmt.

Ölsäure: Die Resultate dieser Katalyse ähneln sehr denen der 1-Octen-Oxidation. Der einzige Unterschied liegt in der leicht höheren Aktivität dieses Olefins. Dies drückt sich in der 100%igen Umsetzung aus und hat seine Ursache in der zweifach alkylierten C=C-Doppelbindung. Dadurch wird die Epoxidation und weiterhin der Einstieg in die Oxidationskette gefördert.

Nach 24 h sind bis zu 85 % ([Mo]) des Olefins in Diol umgewandelt. Mit dem Wolfram-Katalysator lassen sich maximal 13 % des Olefins zur jeweiligen Carbonsäuren oxidieren. Im Vergleich zum Wolframkomplex ist abermals der Anteil an letztlich gespaltenem Olefin bei Verwendung des Molybdän-Katalysators mit nur 7 % merklich geringer. In Analogie zur 1-Octen-Katalyse läßt sich hier ebenfalls die Existenz von Hydroperoxiden im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ (COOH): 80.7 und 81.9 ppm) nachweisen.

Neben den bereits beschriebenen sollten auch andere Olefine gespalten werden, wobei als Katalysator der Mimoun-Komplex des Molybdäns eingesetzt wurde.

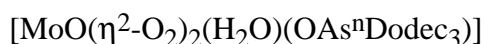
Im **Inden** trägt die C=C-Doppelbindung einen Phenyl- sowie einen Alkylrest. Offensichtlich bewirkt dies nicht nur eine Förderung der oxidativen Spaltung zur Dicarbonsäure (15 %), sondern ist auch für unerwünschte Nebenreaktionen verantwortlich. Bei 100 % Umsatz und 40 % gebildetem Diol geht fast die Hälfte des eingesetzten Indens durch die Darstellung nicht-identifizierbarer Nebenprodukte verloren.

Die Einführung zweier Phenylreste an der Olefin-Funktion verlangsamt die Epoxidation des Alkens und stabilisiert das gebildete Oxiran gegen die anschließende Hydrolyse. Das Resultat des Katalyseansatzes mit **trans-Stilben** fällt dementsprechend unbefriedigend aus. Der Umsatz beträgt nach 24 h gerade 12 %, wobei sich nur das Epoxid gebildet hat.

Ein **tetraphenylsubstituiertes Alken** ist gegenüber einer Oxidation mit diesem Katalysator-System vollkommen resistent. Neben der Deaktivierung der C=C-Doppelbindung durch vier elektronenziehende Phenylreste ist hier der sterische Anspruch der Reste ausschlaggebend für die große Stabilität des Tetraphenylethens.

Im Gegensatz dazu läßt sich ein tetraalkyliertes Olefin sehr leicht epoxidieren. **Adamantyl-adamantyliden** ist nach Beendigung der Reaktion quantitativ in das entsprechende Epoxid überführt. Dieses ist ebenfalls sehr hydrolysestabil, so daß jede weitere Reaktion unterbunden wird.

Versuch K-3. Olefinspaltung mittels des Katalysators

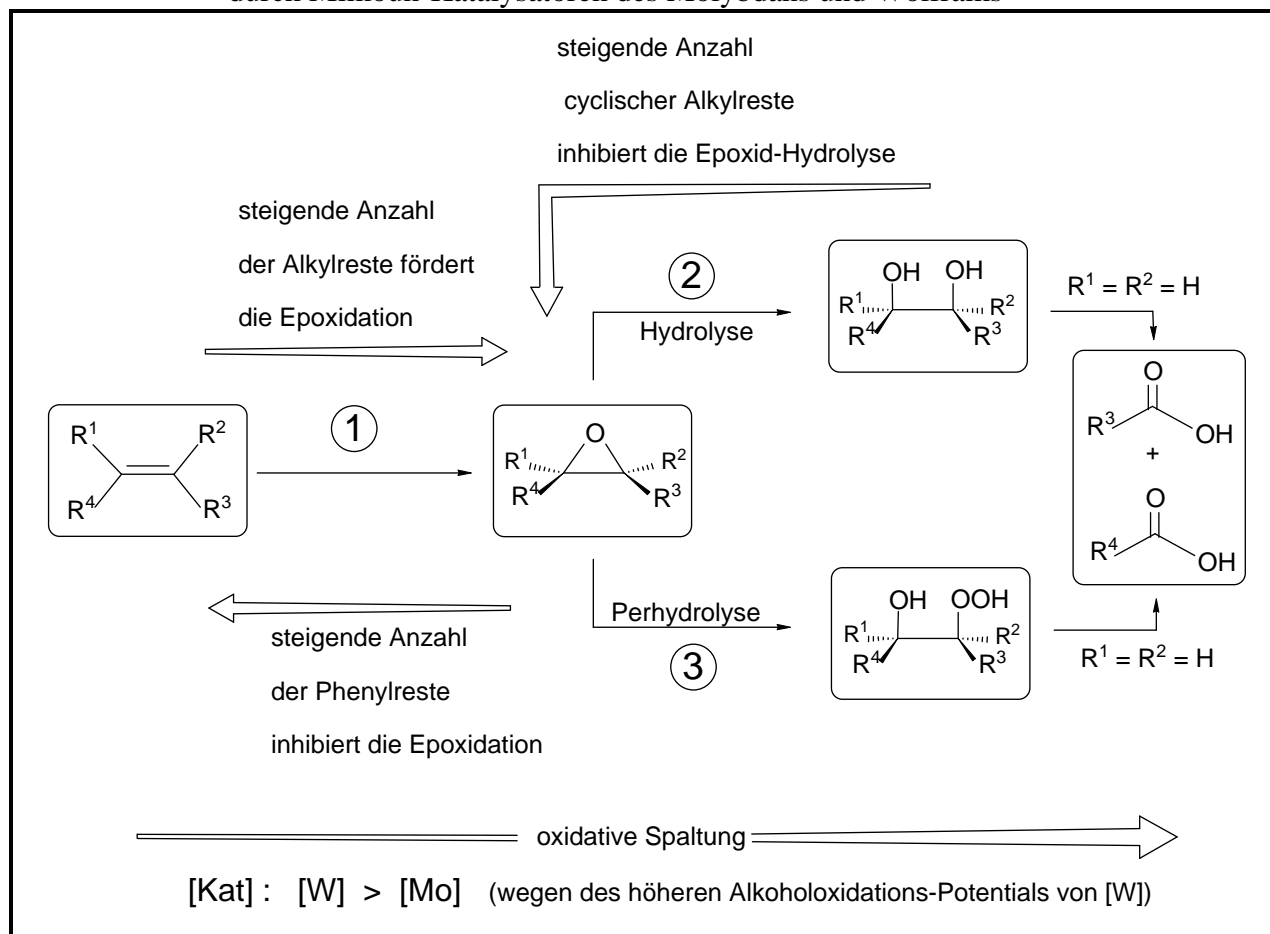


$\text{Olefin} + 6 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}, 60^\circ \text{C}, 24 \text{ h}]{2.0 \text{ mol\% [Kat], pH -0.40}} \text{Epoxid} + \text{Diol} + \text{Aldehyd} + \text{Carbonsäure}$					
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 20px;">[Kat]</div> </div>					
Olefin	Umsatz [%]	Epoxid [%]	Diol [%]	Aldehyd [%]	Carbonsäure [%]
	100	-	40 (40)	-	15 (15) ¹
	12	12 (100)	-	-	-
	-	-	-	-	-
	100	100 (100)	-	-	-

in Klammern aufgeführte Werte geben die Selektivität an; ¹1-(2-Carboxyphenyl)-ethansäure

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der einzelnen Olefine und Katalysatoren wird im folgenden Schema zusammengefaßt, das sich bezüglich des Reaktionsmechanismus an die Vorgaben von Schema 11 (Kap.III.D.3.1.) hält:

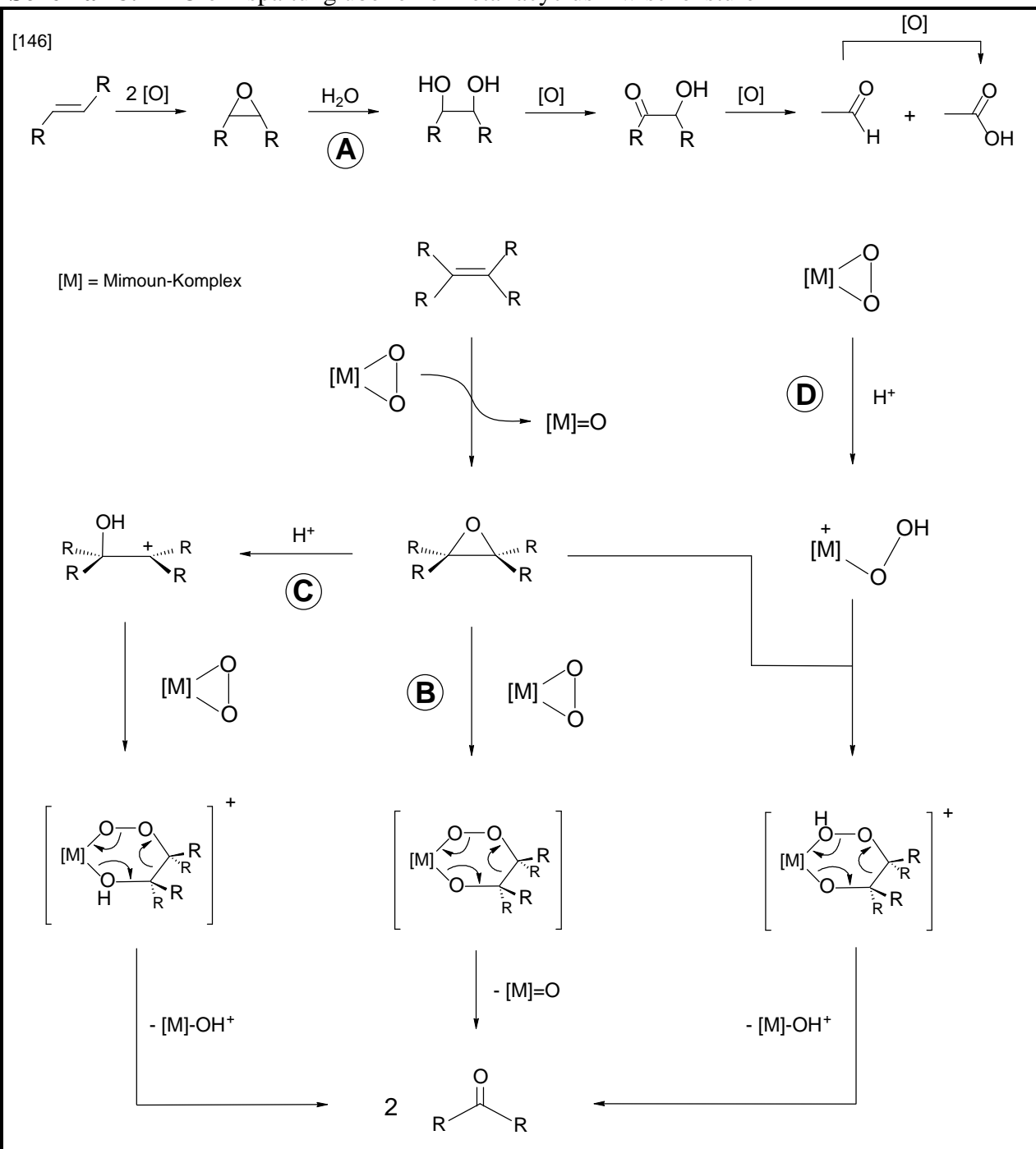
Schema 27: Vermutlicher Reaktionsmechanismus der oxidativen Spaltung von Olefinen durch Mimoun-Katalysatoren des Molybdäns und Wolframs



3.2. Stöchiometrische oxidative Olefinspaltung mit $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(4\text{-iNon-pyridin-N-Oxid})_2]$

Die oxidative Spaltung von Olefinen nimmt unter katalytischen Bedingungen den in Schema 27 vorgestellten Verlauf. Zuerst wird das Olefin epoxidiert, worauf das Oxiran in einer anschließenden protonenkatalysierten Hydrolyse (Schema 11: Weg 2) bzw. Perhydrolyse (Schema 11: Weg 3) zum Diol bzw. α -Hydroxy-Perhydroxid weiterreagiert. Diese beiden Zwischenprodukte werden dann oxidativ in die jeweiligen Carbonsäuren gespalten (siehe Schema 11: weitere Zwischenstufen auf diesem Weg sind α -Hydroxy-Carbonylverbindungen und Aldehyde). Neben diesen Reaktionskanälen gibt es theoretisch noch eine dritte Option (Schema 11: Weg 1). Diese sieht vor, daß der Mimoun-Komplex mit dem bereits gebildeten Epoxid einen Metalla-6-Ring generiert, der nach einer Cycloreversion zwei Carbonylverbindungen freisetzt. Diese werden, sofern es sich um Aldehyde handelt, rasch zu den entsprechenden Carbonsäuren umgewandelt.

Schema 28: Olefinspaltung über eine Metallacyclus-Zwischenstufe

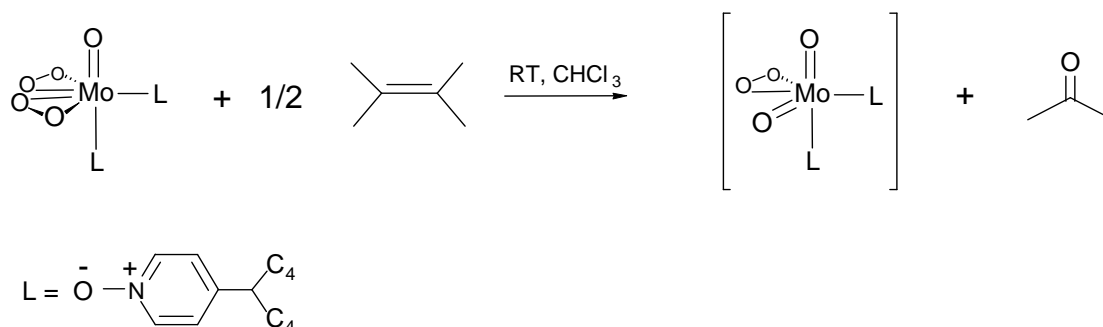


Unter katalytischen Reaktionsbedingungen kann der letztgenannte Mechanismus ausgeschlossen werden, da die Metall-katalysierte oxidative Olefinspaltung im Zweiphasensystem $CHCl_3/H_2O$ sehr stark pH-abhängig ist. Zukünftige Experimente müssen zeigen, ob die H^+ -katalysierte Hydrolyse zum Diol (Weg A) oder aber eine ebenfalls protonenkatalysierte Öffnung des Metalladioxirans (Weg D) bzw. Oxirans (Weg C) zu den jeweiligen 1,3-Dipolen unter Bildung sechsgliedriger Peroxometallacyclen mechanistisch an der Olefinspaltung beteiligt sind.

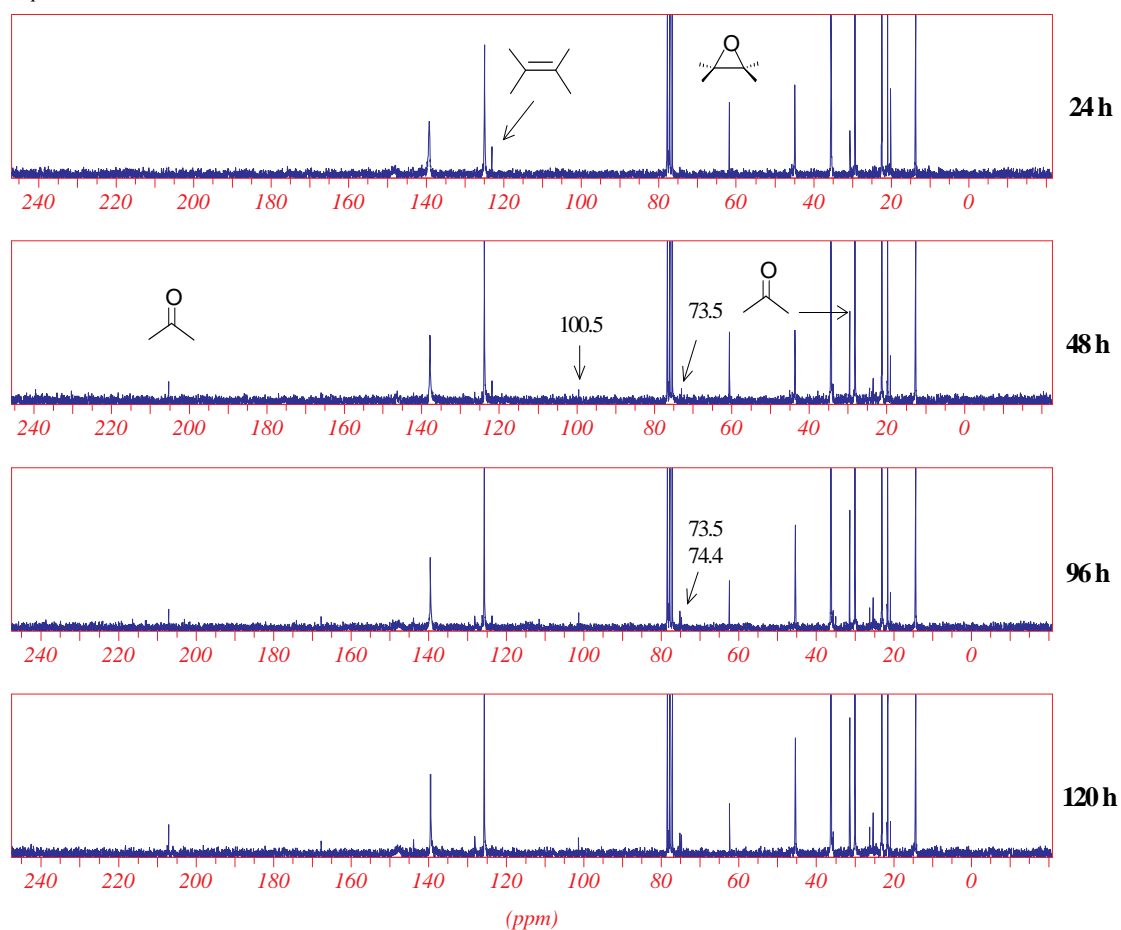
Bei der wasserfreien, stöchiometrischen Reaktion stark nucleophiler Alkene mit Mimoun-Komplexen lassen sich auch Spaltungsprodukte nachweisen. Dies deutet auf einen nach Weg **B** verlaufenden Reaktionsmechanismus hin^[141-143]. In der untenstehenden Abbildung ist der zeitliche Verlauf (festgehalten durch ¹³C-NMR-Spektren) einer solchen Umsetzung wiedergegeben. Dabei wurde Tetramethylethen mit zwei Moläquivalenten [MoO(η²-O₂)₂(4-ⁱNon-pyridin-N-Oxid)₂] umgesetzt.

Wie die Spektren belegen, ist nach 24 h ein Großteil des Olefins bereits epoxidiert. Weitere 24 h später läßt sich die Anwesenheit des Spaltungsprodukts Aceton nachweisen, d.h. die Oxidation zum Keton erfolgte erst nach der Epoxidation des Olefins. Außer den Acetonsignalen (30.6 ppm, 206.6 ppm) treten zu diesem Zeitpunkt im ¹³C-NMR-Spektrum noch zwei weitere Signale auf. Das erste liegt mit einer chemischen Verschiebung von 73.5 ppm im Bereich von Kohlenstoffatomen mit einer Hydroxy- oder Ether-Funktion. Der zweite Peak erscheint bei 100.5 ppm und ist damit noch etwas stärker tieffeldverschoben als Signale rein organischer Hydroperoxide (ca. 78 ppm bis 85 ppm)^[213,235].

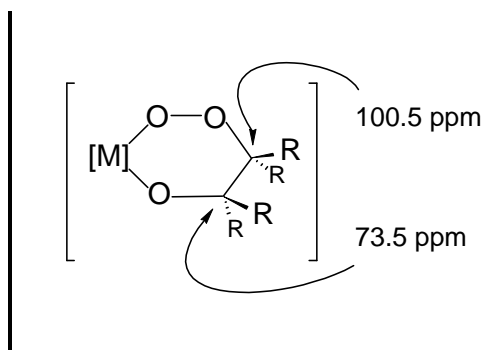
Schema 29: Reaktion von Tetramethylethen mit $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(4\text{-}i\text{Non-pyridin-N-Oxid})_2]$



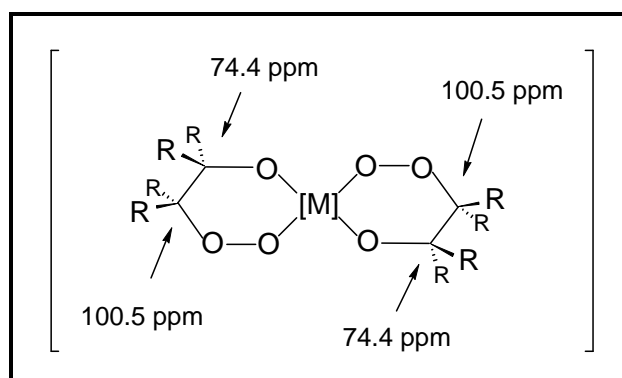
Separate Plot



Diese beiden Signale sind ein Indiz für die mögliche Existenz eines Metallacyclus, der vor der Spaltung des Epoxids entsteht. Dabei wird das Signal bei 100.5 ppm dem peroxoständigen Kohlenstoffatom des Cyclus zugeordnet und der demgegenüber hochfeldverschobene Peak bei 73.5 ppm dem Kohlenstoffatom an der Alkoxid-Funktion^[214].

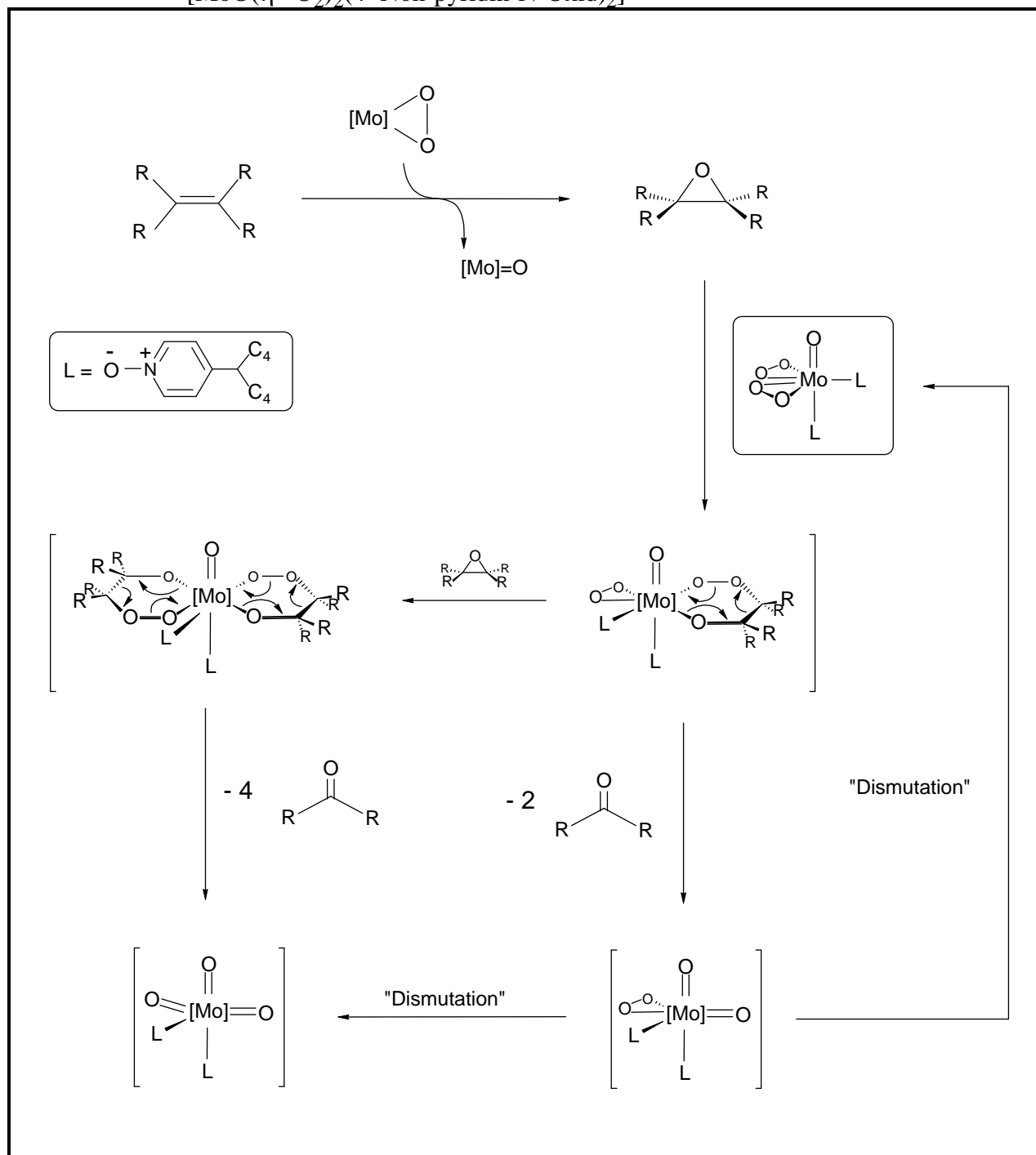


Wird die Reaktion nach 72 h ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht, tritt im Alkoxybereich ein zusätzliches Signal auf (74.4 ppm). Dahinter muß sich eine zweite $[\text{M}]\text{-O-C}$ - Spezies verbergen. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich dabei um eine zweite spirocyclische Zwischenstufe.



Nach 120 h ist das Olefin vollständig umgesetzt. In Anbetracht der Ligandumverteilung der Monoperoxokomplexe (siehe „Dismutation“ Kap. IV.C.1.3.) ergibt sich für die oxidative Spaltung des Alkens folgendes Reaktionsschema:

Schema 30: Vermutlicher Reaktionsweg der Umsetzung von Tetramethylethen mit $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(4\text{-}^i\text{Non-pyridin-N-Oxid})_2]$



3.3. Olefinspaltung unter Zusatz von Methanol

Neben der oxidativen Olefinspaltung zur Carbonsäure ist es auch wünschenswert, das katalytische System Mimoun-Komplex/ H_2O_2 z.B. für die gezielte Synthese von Dialdehyden aus Alkenen, als Ersatz der Ozonolyse, einsetzen zu können. Ideal wäre es, durch Variation geeigneter Versuchsparameter die Katalyse soweit steuern zu können, daß man je nach Bedarf des Anwenders aus dem Olefin ein Epoxid, ein Diol, ein Dialdehyd (Diketon) oder eine Dicarbonsäure entstehen lassen kann. In den vorangegangenen Kapiteln wurde ausführlich beschrieben, welche Reaktionsführung ein Maximum an Epoxidation, an Oxiranhydrolyse (Diol durch Protonenkatalyse) und an oxidativer Spaltung zum Keton bzw. zur Carbonsäure des Olefins erlaubt. Doch wie könnte es gelingen, die oxidative Spaltung auf der Stufe des Aldehyds zu stoppen?

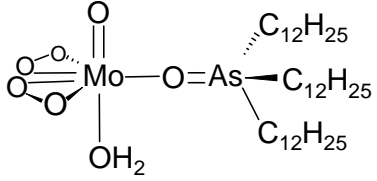
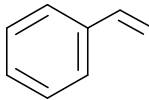
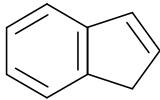
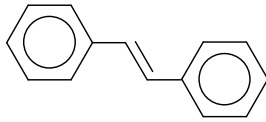
Ein möglicher Weg wäre, die Äquivalente an zugesetztem Wasserstoffperoxid dem gewünschten Produkt anzugleichen (drei Äquivalente für den Dialdehyd). Versuche mit 1-Octen ergaben nur eine geringe Spaltungsquote des Olefins. Das erwünschte Heptanal konnte unter den Produkten nicht beobachtet werden. Als einziges identifizierbares Spaltungsprodukt wurde Heptansäure nachgewiesen.

Eine andere Alternative liegt in der Einführung von Schutzgruppen, um auf diese Weise entstehende Carbonyl-Funktionen gegen eine Überoxidation zur Carbonsäure zu schützen. Die gängigste Methode, $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen zu blockieren, ist die Acetalisierung. Die Carbonylverbindung wird dabei protonenkatalysiert mit Alkoholen umgesetzt und bildet ein stabiles Acetal aus. Üblicherweise werden zu diesem Zweck bevorzugt Diole verwendet. Die daraus resultierenden cyclischen Acetale sind resistenter gegenüber weiterführenden Reaktionen als offenkettige Acetale, da ihre Bildung entropisch begünstigt ist^[127c,215a]. Allerdings würde unter den hier gewählten stark sauren, oxidativen Reaktionsbedingungen das Diol seine schützende Wirkung nicht entfalten, da es selbst gespalten werden kann. Deswegen wurde in Versuch K-4. mit Methanol (Überschuß) ein Alkohol gewählt, der selbst unter diesen Umständen nicht oder nur in sehr geringem Maße angegriffen wird. Das während der Reaktion entstehende Dimethoxy-Acetal sollte den Ansprüchen ebenso genügen und gebildete $\text{C}=\text{O}$ -Funktionen vor weiterer Oxidation schützen. Die Reaktionsparameter der Versuche K-2. und K-3. wurden beibehalten, lediglich CHCl_3 wurde durch MeOH als organisches Lösungsmittel ersetzt. Dadurch fand die Katalyse in einer homogenen Phase statt.

Wie aus Versuch K-4. hervorgeht, wurden die hochgesteckten Erwartungen keineswegs erfüllt. Mit dem Einsatz eines koordinierenden Lösungsmittels in homogener Phase wird das Epoxidationspotential des Katalysators geschwächt, da die zusätzliche Koordination des Solvens die Elektrophilie des Katalysators erniedrigt. Konnte im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ Styrol noch quantitativ umgesetzt werden, so liegt nun der Umsatz bei 62%. Die Spaltung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung wird ganz unterbunden, so daß sich weder Benzoesäure

Diol entsteht als einziges Produkt 1-Phenyl-1,2-dimethoxyethan, das aus der Alkoholyse des Styroloxids hervorgeht. Das Inden reagiert analog dazu ebenfalls zum Diol und dem entsprechenden 1,2-Dimethoxyethan. Weitere Reaktionsprodukte wurden nicht gefunden.

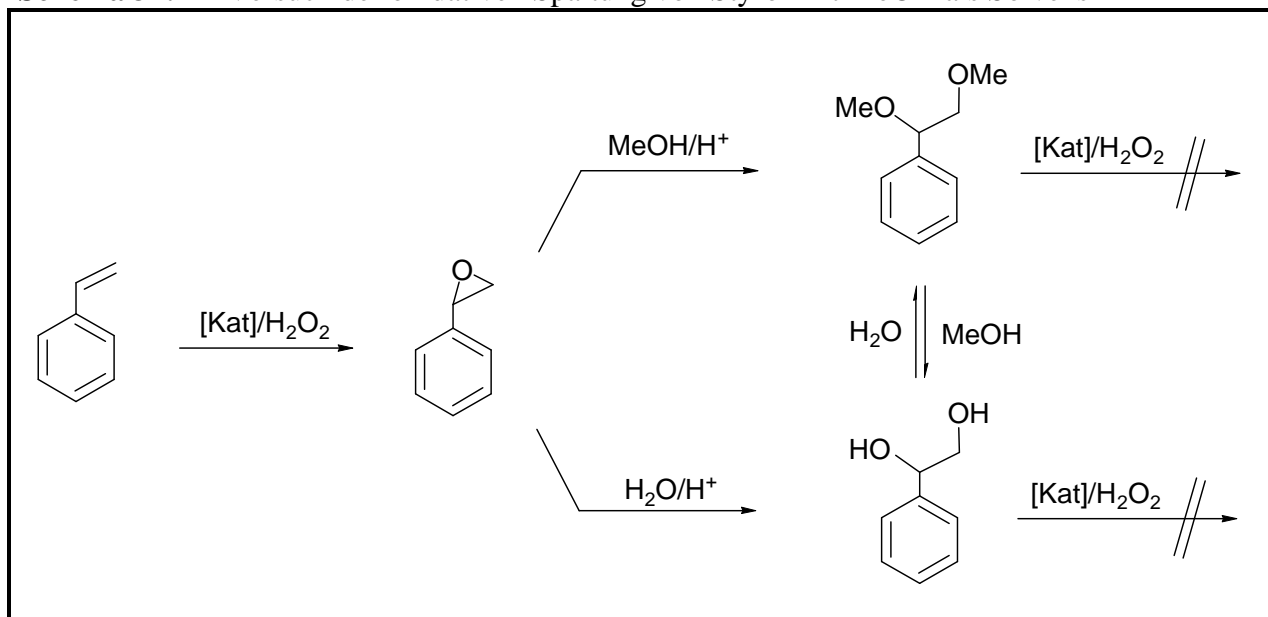
Versuch K-4. Olefinspaltung mit MeOH als Solvens

$\text{Olefin} + 6 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{MeOH, 60}^\circ\text{C, 24 h}]{2.0 \text{ mol\% [Kat], pH -0.40}} \text{Epoxid} + \text{Diol} + \text{Aldehyd} + \text{Carbonsäure}$						
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">[Kat]</div>  </div>						
Olefin	Umsatz [%]	Epoxid [%]	Diol [%]	Aldehyd [%]	Carbon säure [%]	1,2-Dime-thoxyethan [%]
	62	-	10 (16)	-	-	22 (35)
	100	-	22 (22)	-	-	20 (20)
	-	-	-	-	-	-

in Klammern aufgeführte Werte geben die Selektivität an

Der Schutzgruppeneffekt des Methanols tritt eine Reaktionsstufe zu früh ein. Anstatt die Oxidationsprodukte des Diols vor einer Weiterreaktion zu schützen, inhibiert das Methanol durch die Alkoholyse des Epoxids die weitere Umsetzung zu Spaltungsprodukten.

Schema 31: Versuch der oxidativen Spaltung von Styrol mit MeOH als Solvens



Fazit: Die Verwendung des Lösungsmittels Methanol inhibiert die Reaktion und führt zur Bildung der stabilen Dimethoxyverbindung des Olefins.

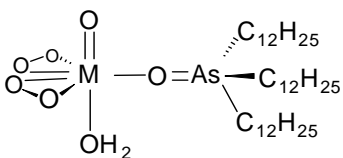
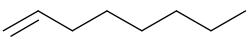
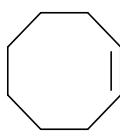
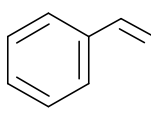
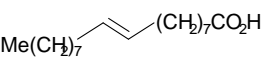
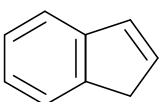
3.4. Olefinspaltung ohne zusätzliche organische Lösungsmittel

Wie Venturello und Noyori zeigen konnten, lassen sich in der Oxidationskatalyse der Polyoxometallate (Mo, W) durch den Verzicht auf zusätzliche organische Lösungsmittel die Produktausbeuten spürbar steigern. Dies gilt insbesondere für die oxidative Olefinspaltung zur entsprechenden organischen Säure^[125,126,141,146]. Warum sollte sich diese Art der Reaktionsführung nicht auch auf die Oxidation mit neutralen Mimoun-Katalysatoren übertragen lassen?

Im folgenden Experiment (K-5.) wurden die bisherigen Reaktionsparameter (K-2. und K-3.) übernommen. Lediglich auf die Anwesenheit von Chloroform wurde verzichtet und die Reaktionstemperatur auf 90°C erhöht. Noyori et al. erhielten bei dieser Temperatur ihre maximalen Ausbeuten (siehe Kap. III.D3.3.)^[125,126,141].

Tatsächlich verbessern sich, im Vergleich zur „konventionellen“ Reaktionsführung ($CHCl_3/H_2O$, 60°C), die Carbonsäureausbeuten bei allen eingesetzten Olefinen. Im Falle der Ölsäure hat sich die Ausbeute der beiden Spaltungsprodukte mehr als verdoppelt und beträgt nun 24 % ([Mo]) bzw. 29 % ([W]).

Versuch K-5. Olefinspaltung ohne zusätzliche organische Lösungsmittel

$\text{Olefin} + 6 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[90^\circ \text{C, 24 h}]{2.0 \text{ mol\% [Kat], pH -0.40}} \text{Epoxid} + \text{Diol} + \text{Aldehyd} + \text{Carbonsäure}$						
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">[Kat]</div>  <div style="margin-left: 10px;">M = Mo, W</div> </div>						
Olefin	[M]	Umsatz [%]	Epoxid [%]	Diol [%]	Aldehyd [%]	Carbonsäure [%]
	Mo	100	-	25 (25)	-	39 (39) ¹
	W	100	-	25 (25)	-	38 (38) ¹
	Mo	100	-	8 (8)	-	15 (15) ²
	W	100	-	8 (8)	-	20 (20) ²
	Mo	100	-	26 (26)	-	27 (27) ³
	W	100	-	1 (1)	-	63 (63) ³
<div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> $\text{Me}(\text{CH}_2)_7$ </div> <div style="margin-left: 10px;"> $(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ </div> <div style="margin-left: 10px;">Ölsäure</div> </div>	Mo	100	-	18 (18)	< 1	24 (24) ⁴
	W	100	-	10 (10)	-	29 (29) ⁴
	Mo	100	-	-	-	4 (4) ⁵
	W	100	-	-	-	2 (2) ⁵

in Klammern aufgeführte Werte geben die Selektivität an; ¹Heptansäure ²Korksäure
³Benzoessäure ⁴Nonansäure + 1,9-Nonandisäure ⁵1-(2-Carboxyphenyl)-ethansäure

Allerdings finden unter diesen Bedingungen weit mehr Nebenreaktionen statt. Lag der Anteil an nicht-identifizierbaren Nebenprodukten sonst bei ca. 30 %, hat er sich nun auf rund 60 % verdoppelt. Dementsprechend sinkt auch die Diolausbeute auf 18 % ([Mo]) bzw. 10 % ([W]). Diese Tendenz zu unkontrollierten Nebenreaktionen verstärkt sich noch, wenn man versucht, Inden selektiv zu oxidieren. Man erhält nahezu quantitativ ein undefinierbares Produktgemisch.

Die ausgeprägteste Steigerung an Carbonsäureausbeute ist bei der Oxidation von 1-Octen zu beobachten. Der [Mo]-Katalysator produziert nun 39 % Heptansäure (konventionell: 4 %) und der Wolfram-Katalysator generiert 38 % des erwünschten Spaltungsprodukts (konventionelles Zweiphasensystem: 10 %). Selbst das sehr schwer zu spaltende Cycloocten kann nun in moderaten Ausbeuten von 15-20 % in Korksäure überführt werden.

Ob mit oder ohne zusätzlichem organischem Lösungsmittel, der beste Spaltungs-Katalysator bleibt der Wolfram-Mimoun-Komplex, wenngleich die Resultate unter den veränderten Bedingungen auch nur geringfügig besser sind als bei seinem Molybdän-Pendant. Nur bei der Styroloxidation wird eine relativ große Diskrepanz der Katalysatoraktivität deutlich. Die Ausbeute des Wolfram-Katalysators an Benzoesäure ist mit 63 % fast zweieinhalb mal so hoch wie die des Molybdänkomplexes mit 27 %.

Fazit: Unter den gewählten drastischen Versuchsbedingungen wird die oxidative Olefinspaltung zu den jeweiligen Carbonsäuren genauso gefördert wie unselektive Nebenreaktionen, die in Produktgemischen enden.

3.4. Zusammenfassung

Erstmals gelang es mit $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), neutrale Mimoun-Komplexe erfolgreich als Katalysatoren in der oxidativen Olefinspaltung einzusetzen.

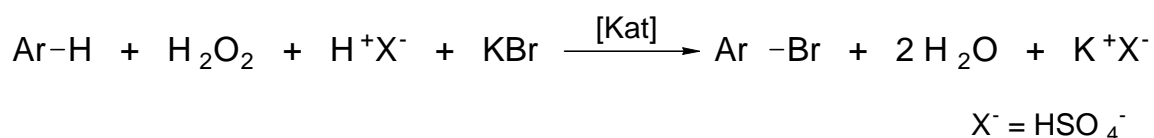
Dabei hat sich gezeigt, daß der pH-Wert für diese Art der Katalyse von entscheidender Bedeutung ist, da der wichtige Reaktionsschritt der Epoxidhydrolyse bzw. Perhydrolyse protonenkatalysiert vonstatten geht. Eine Olefinspaltung wird somit erst bei sehr niedrigen pH-Werten erreicht. Das Optimum liegt bei pH -0.40.

Unter den getesteten Katalysatoren hat sich der Wolframkomplex als der aktivste erwiesen, was auf das höhere Alkoholoxydationsvermögen dieses Komplexes (verglichen mit dem Molybdän-Analogon) zurückzuführen ist.

Verzichtet man auf zusätzliche organische Lösungsmittel (Zweiphasensystem Olefin/ H_2O) und erhöht die Reaktionstemperatur von 60°C auf 90°C, lassen sich die Carbonsäureausbeuten teilweise erheblich steigern. Es werden Olefinspaltungen möglich, die vorher nicht beobachtet werden konnten, wie z.B. beim Cycloocten. Auf der anderen Seite wächst unter diesen

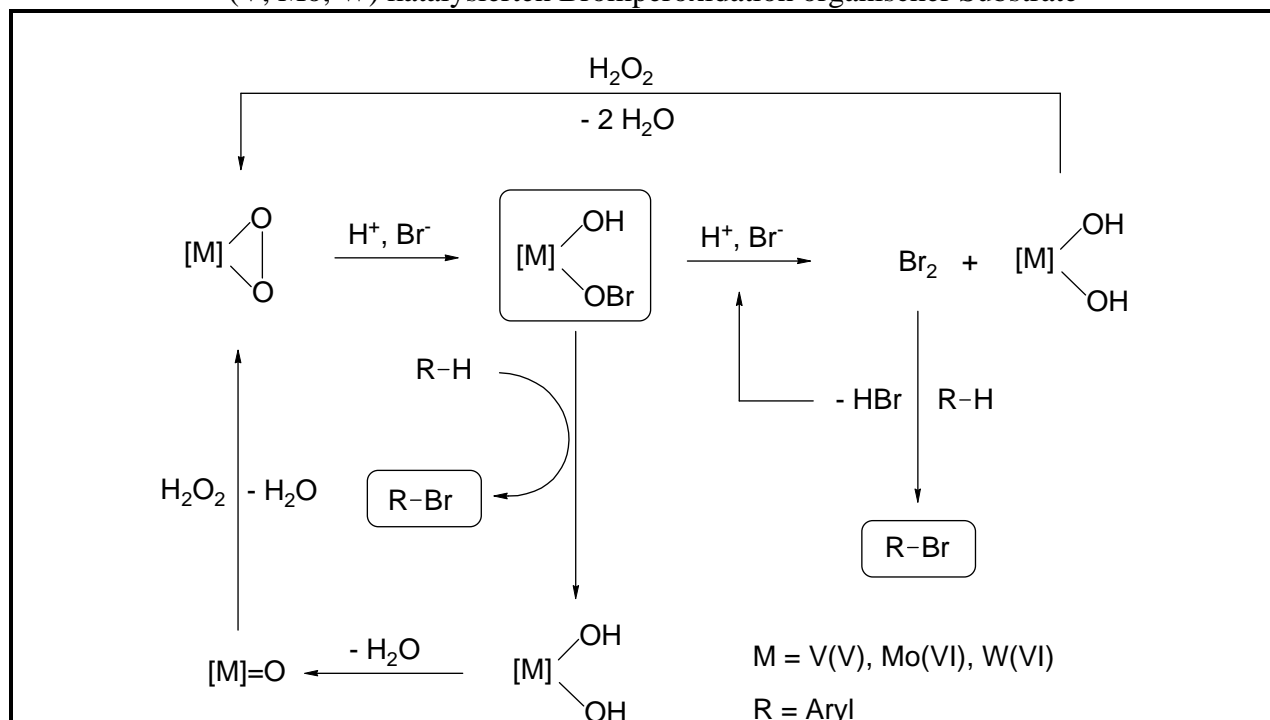
4. Metallkomplex-katalysierte Bromperoxidation mittels H₂O₂ und Bromidsalz

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Anwendungsgebieten der Oxidationskatalysatoren ist es im folgenden nicht mehr die Aufgabe der Metallperoxo-Funktion, Sauerstoff auf das Substrat zu transferieren, sondern Bromid zu Brom bzw. „Br⁺“ zu oxidieren, um so eine elektrophile Bromierungsreaktion zu ermöglichen. Ohne Aktivierung durch eine d⁰-Metallsäure ist H₂O₂ nur begrenzt in der Lage, Halogenide unter milden Reaktionsbedingungen (RT, pH-Wert von 4-7) zu oxidieren^[216].



Inspiziert durch die Isolierung einer Bromperoxidase aus Meeresalgen, die als aktives Zentrum eine d⁰-[V]=O -Einheit trägt, wurden allgemein d⁰-Metallsäuren d-elektronenarmer Übergangsmetalle als Bromperoxidations-Katalysatoren getestet^[36,41,155]. Dabei gilt es als sehr wahrscheinlich, daß das Bromid den Peroxosauerstoff der Metallsäure nucleophil angreift und eine Hypobromid-Spezies ausbildet. Diese reaktive Verbindung sollte fähig sein, Brom elektrophil zu übertragen. Desweiteren schafft sie über die Synthese von Brom (aus der Reaktion mit Bromid) eine zusätzliche Möglichkeit der Bromierung.

Schema 32: Wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus der durch d⁰-Komplexe (V, Mo, W) katalysierten Bromperoxidation organischer Substrate



4.1. Optimale Katalysebedingungen

Um eigene Katalyseergebnisse mit bereits veröffentlichten vergleichen zu können, wurde mit 1,3,5-Trimethoxybenzol der am weitesten verbreitete Standard als zu bromierendes Substrat gewählt. Das Bromid wird in Form von $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ der Reaktion zugeführt, in der Hoffnung, daß sich das lipophile Kation positiv auf die Katalyse auswirkt, indem es den Transfer des Bromids in die organische Oxidationsphase ermöglicht. Als Katalysatoren dienen die bereits erprobten Arsanoxid-Komplexe des Mimoun-Typs $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]^n$ ($n = 0$, $\text{M} = \text{Mo}$, W ; $n = 1$, $\text{M} = \text{V}$). Das Katalysemedium besteht aus dem Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ und die Reaktionstemperatur wurde auf 25°C festgelegt. Um eine Mehrfachbromierung des Benzolderivats zu vermeiden, wird mit nur einem Äquivalent H_2O_2 gearbeitet (wie aus Schema 32 ersichtlich ist, benötigt man pro Bromierungsschritt ein Äquivalent H_2O_2), während das Bromid im Überschuß zugegeben wird (drei Äquivalente).

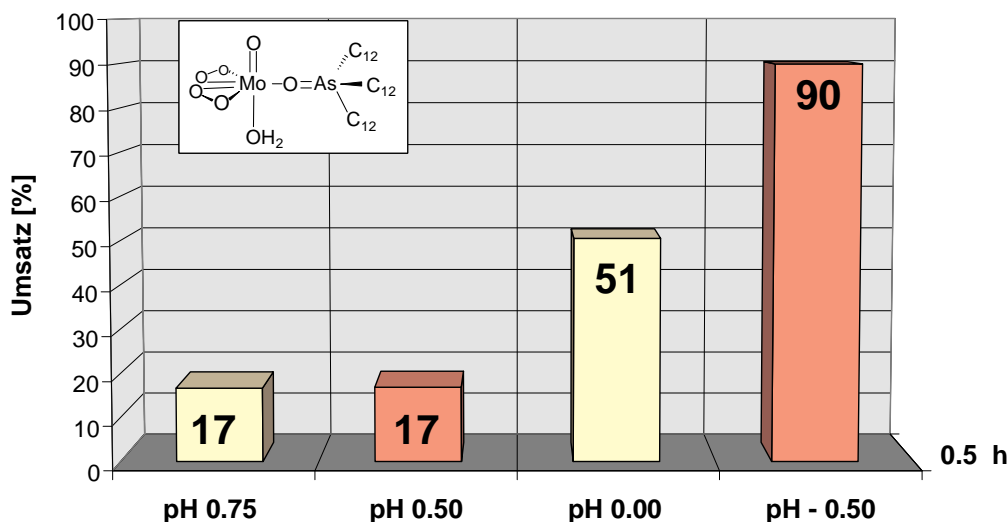
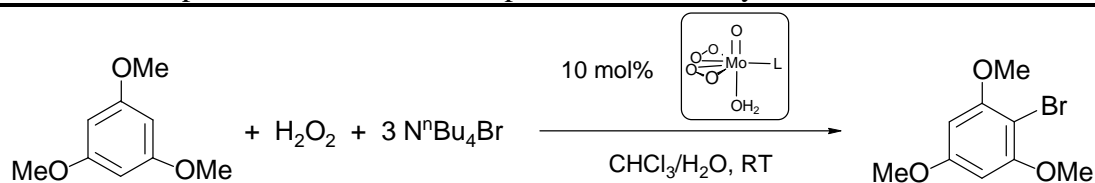
Anfängliche Versuche bei einem natürlichen pH-Wert von 1-3 erbrachten keine zufriedenstellenden Resultate. Die TON der Katalysatoren war mit zwei (24 h) äußerst niedrig, so daß hohe Ausbeuten an 2,4,6-Trimethoxybrombenzol (Br-TMB) hohe Katalysatorkonzentrationen erforderten (max. 40 % Ausbeute bei 20 mol% $[\text{W}]$ nach 24 h). Eine Variation der zugesetzten Menge an Wasserstoffperoxid und Bromid verbesserte die Ergebnisse genauso wenig wie eine Erhöhung der Tensidligandkonzentration.

4.1.1. Variation des pH-Wertes

Der entscheidende Durchbruch in der Bromperoxidationskatalyse gelang erst mit der deutlichen Absenkung des pH-Wertes. Schon Di Furia et al. und Butler et al. konnten ihre Ergebnisse durch Zugabe einer Protonensäure ($\text{pH} = 1\text{-}2$) wesentlich verbessern^[37-41]. Anhand des angenommenen Reaktionsmechanismus (Schema 32) ist dieser Effekt nachvollziehbar. Die Anwesenheit von Protonen begünstigt die Bildung der potentiellen „ Br^{++} “-Spezies, die als Br_2 oder Hypobromidkomplex in der Lösung vorliegt und damit letztlich die Bromierungsgeschwindigkeit.

Allerdings geht die positive Auswirkung der pH-Absenkung über die bisher üblichen pH-Werte von 1-2 hinaus. (Die pH-Werte im Bereich 0-20%iges H_2O_2 (Katalysebedingungen) sind nicht an die korrigierte Skala für konzentrierte H_2O_2 -Lösungen angepaßt^[146].) Eine weitere Erhöhung der Protonenkonzentration durch Zugabe von Schwefelsäure (97 %) wirkt sich ungleich fördernder auf die Katalyse aus als das anhand bisheriger Ergebnisse zu vermuten war. Durch Versuch L-1.4. konnte dieser Sachverhalt eindrucksvoll bewiesen

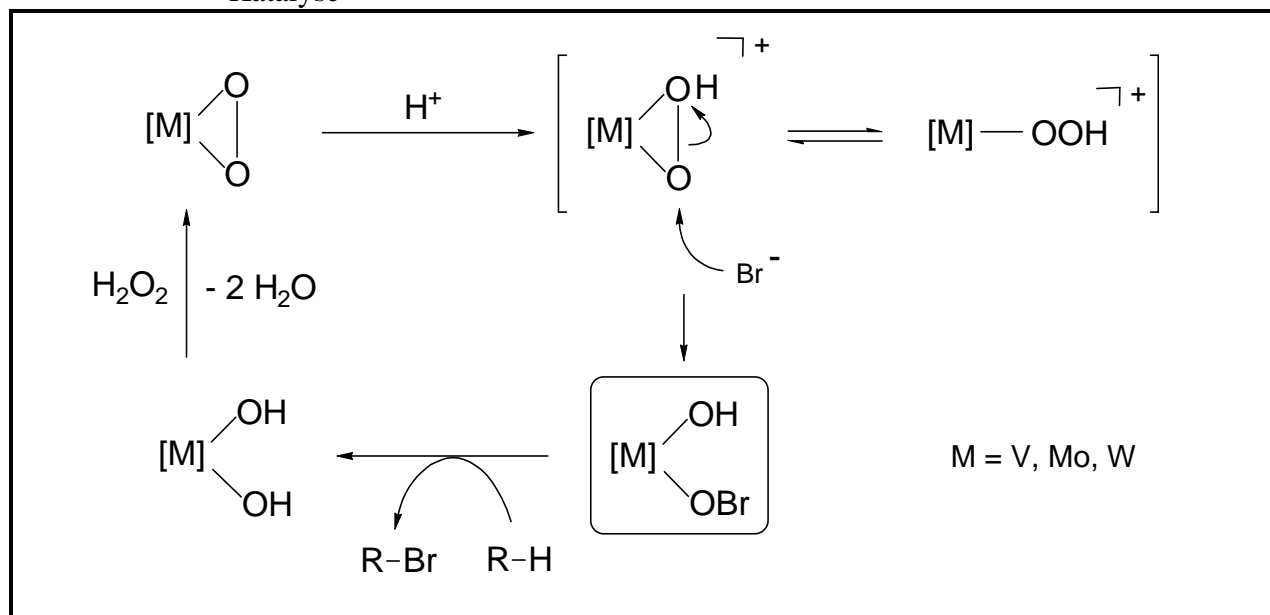
Versuch L-1.4. pH-Einfluß auf die Bromperoxidationskatalyse



Erst ab einem pH-Wert von 0.00 beginnt der Einfluß der Protonen auf die Katalyse richtig zu greifen. Die Ausbeute verdreifacht sich gegenüber der Reaktion bei niedrigerer Säurekonzentration von 17 % auf 51 %. Eine weitere Verminderung des pH-Wertes auf -0.50 verdoppelt beinahe noch einmal die Umsetzung von TMB auf nunmehr 90 %. Die Bromierung gelingt nun fast quantitativ nach nur einer halben Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur. Von einer weiteren Verringerung des pH-Wertes wurde abgesehen, da der Katalysator-Komplex durch übermäßige Protonierung des Arsanoxidliganden (siehe Kap. IV.C.3.) zunehmend der organischen Phase und somit der Katalyse verloren gehen würde. Dies gilt unter der Annahme, daß die organische Phase zugleich die Oxidationszone der Katalyse ist.

Ausgehend von Reaktionsschema 32 ist die Voraussetzung für eine erfolgreiche Bromierung die Protonierung der metallaktivierten Peroxogruppe. Die Protonierung des Peroxosauerstoffs unterstützt den nucleophilen Angriff des Bromidions, wie nachstehend dargestellt:

Schema 33: Protonenkatalysierte Bildung einer Hypobromid-Spezies während der Katalyse



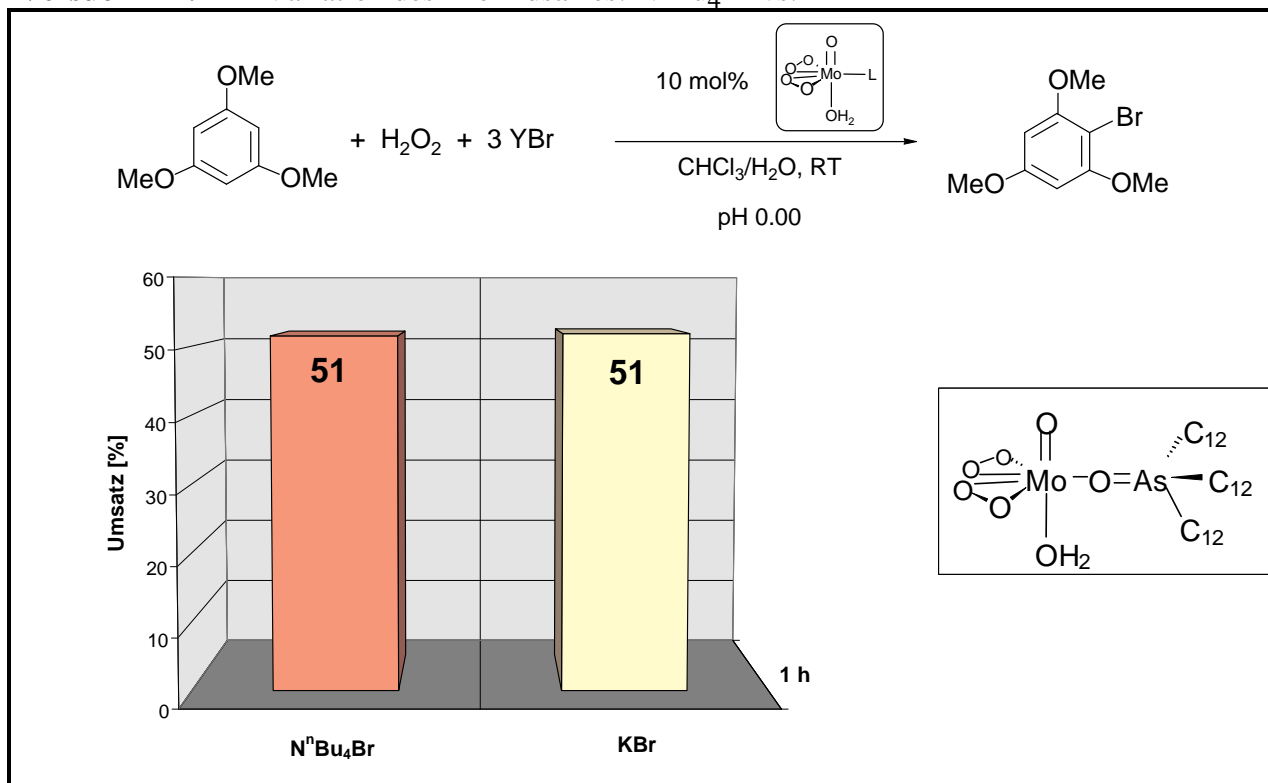
4.1.2. Variation des Bromidsalzes: $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$ vs KBr

Im Hinblick auf eine technische Umsetzung der Katalyse dürfen ökonomische Gesichtspunkte nicht aus den Augen verloren werden. Eine einfache Möglichkeit, die Kosten der Bromierung zu senken, ist die Wahl einer billigen Bromidquelle, wie z.B. KBr . Unter gleichen Bedingungen ergeben sich keine Reaktivitäts- und Ausbeuteunterschiede (Versuch L-2.) zwischen den beiden Bromiden.

Der Art des gewählten Bromids fällt also keine Bedeutung zu. Das hydrophile Kaliumbromid vermag in demselben Maße oxidiert zu werden wie sein lipophiles Pendant. Daraus läßt sich folgern, daß die Bromierung des Mimoun-Komplexes, ebenso wie seine Regeneration mit H_2O_2 , an der Phasengrenze des Zweiphasensystems vonstatten geht. Der Katalyse erwachsen also aus dem Einsatz organisch löslicher Bromide keine Vorteile.

Dieses Ergebnis führte zur Substitution des Ammoniumbromids durch KBr in allen folgenden Katalysereihen.

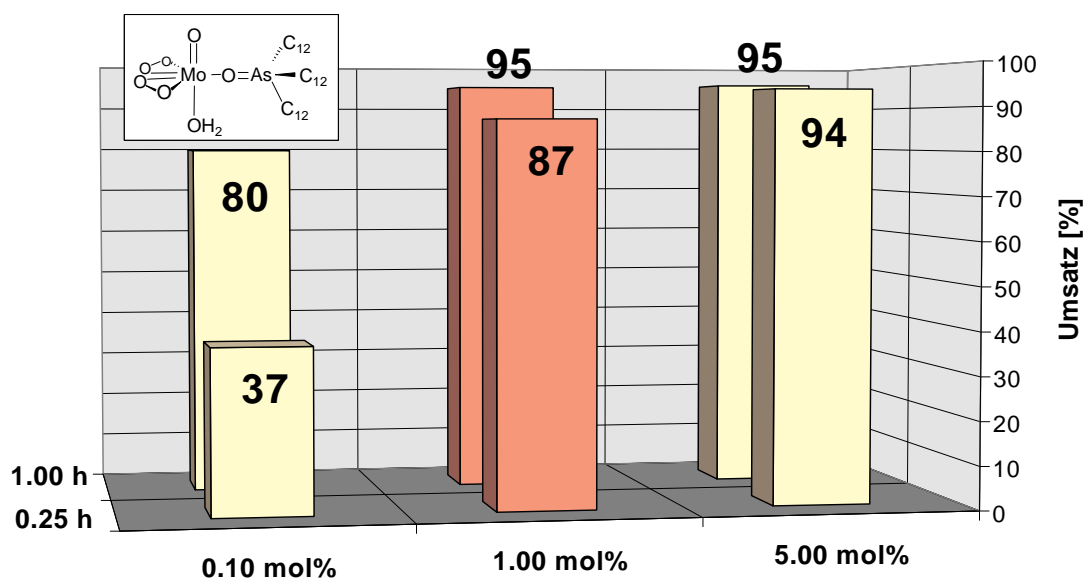
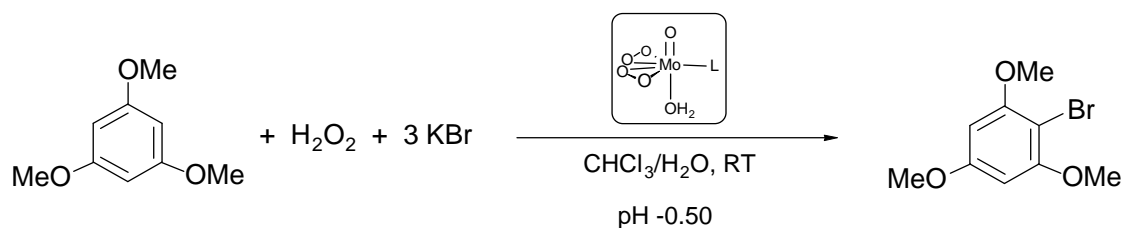
Versuch L-2. Variation des Bromidsalzes: $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$ vs. KBr



4.1.3. Variation der Katalysatorkonzentration

Unter den stark sauren Reaktionsbedingungen bei einem pH-Wert von -0.50 ist es notwendig, die Katalysatorkonzentration extrem zu reduzieren, um den Verlauf der Katalyse verfolgen zu können und nicht schon nach 15 Minuten deren Beendigung anhand eines quantitativen Umsatzes feststellen zu müssen (Versuch L-3.2.). Erst mit einer Konzentration von 0.10 mol% wird dieser Bereich erreicht. Die Ausbeute nach 15 Minuten beträgt 37 % und ist eine Stunde nach Katalysebeginn auf 80 % Br-TMB angestiegen. Nähert sich die Katalysatorkonzentration 1.00 mol%, ist die Reaktion nach 15 Minuten beinahe beendet und Br-TMB schon zu 87 % entstanden. Die dramatische Aktivitätssteigerung durch die Zugabe von Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von -0.50 manifestiert sich in der TON und TOF. Die TON beläuft sich auf 800 nach einer Stunde. Die dazugehörige TOF, bezogen auf den Umsatz nach 15 Minuten, beträgt immerhin $1480/\text{h}^{-1}$. Ohne Addition von Schwefelsäure überschreitet die TON den Wert von zwei selbst nach 24 h nicht.

Versuch L-3.2. Variation der Katalysatorkonzentration

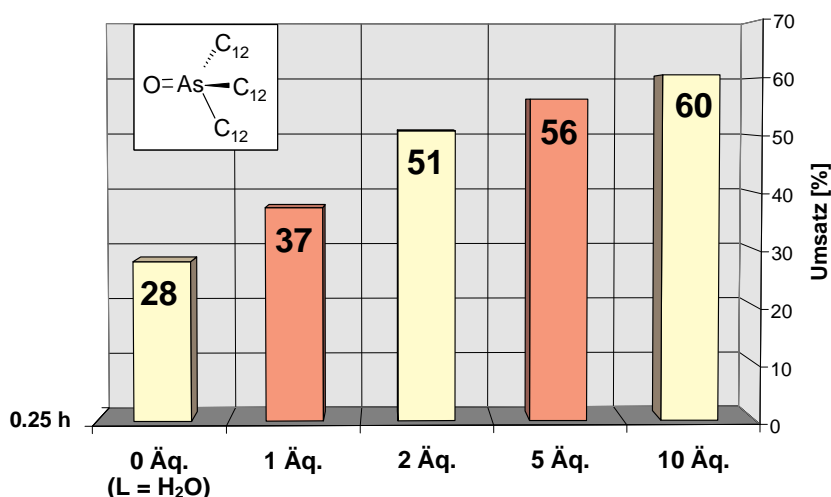
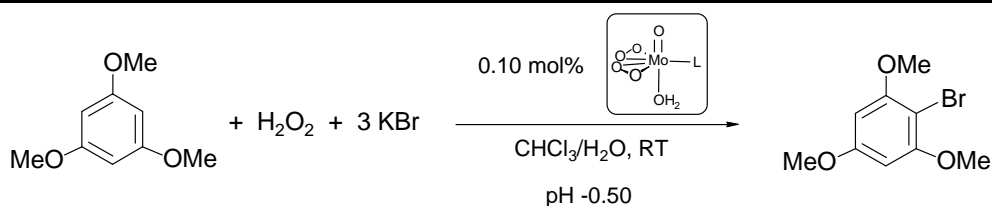


4.2. Variation der Ligand-Äquivalente

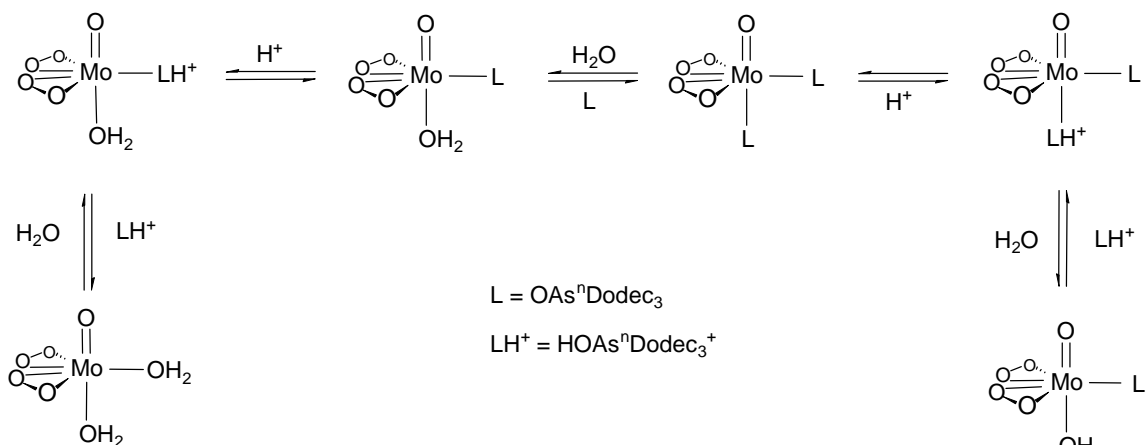
Mit Hilfe der optimierten Katalyseparameter (pH-Wert, Katalysatorkonzentration, KBr, Eduktverhältnis: TMB : H₂O₂ : KBr = 1 : 1 : 3) wurde die Auswirkung der Variation weiterer Parameter auf die Bromperoxidation untersucht, so z.B. der Einfluß zusätzlicher Ligand-Äquivalente. In Vorversuchen konnte diesbezüglich kein Effekt registriert werden, da die Katalysatorreaktivität insgesamt zu niedrig war. Ganz anders stellen sich jedoch die Resultate des Versuchs L-3.3. dar. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen steigt mit jedem zusätzlichen Ligand-Äquivalent die Reaktivität, wobei die größte Aktivitätssteigerung beim Übergang von einem zu zwei Äquivalenten festzustellen ist (37 % → 51 %). Die weitere Ligandaddition bis zu einem zehnfachen Überschuß läßt die Ausbeute nur noch auf 60 % anwachsen.

Da der Ligand keine katalytische Aktivität entwickelt, was in Referenzversuchen bestätigt wurde, könnte die Koordination eines zweiten Tensidliganden am Zentralatom des Katalysators der Grund für die verbesserte Katalyse sein.

Versuch L-3.3. Variation der Ligand-Äquivalente



In diesem zweifach tensidsubstituierten Mimoun-Komplex ist die Elektrophilie des Peroxosauerstoffs soweit erniedrigt, daß die Sauerstoffübertragung auf Olefine inhibiert (siehe Kap. IV.C.1.1.1.4.), die Protonierung der Peroxogruppe dagegen gefördert wird. Offenbar ist die protonierte Zwischenstufe resistent gegen den Angriff eines schwachen, neutralen Nucleophils (Olefin), wohl aber anfällig für die Reaktion mit einem anionischen Halogenid, aus der die aktive Bromierungs-Spezies hervorgeht (Schema 33). Ein anderer plausibler Grund für diesen Trend könnte sein, daß das Komplexbilddungs-gleichgewicht gerade bei stark sauren Bedingungen durch einen Überschuß an Ligand nur bis auf die Seite des monosubstituierten Komplexes verschoben wird und dieser letztlich für den erhöhten Umsatz verantwortlich ist.

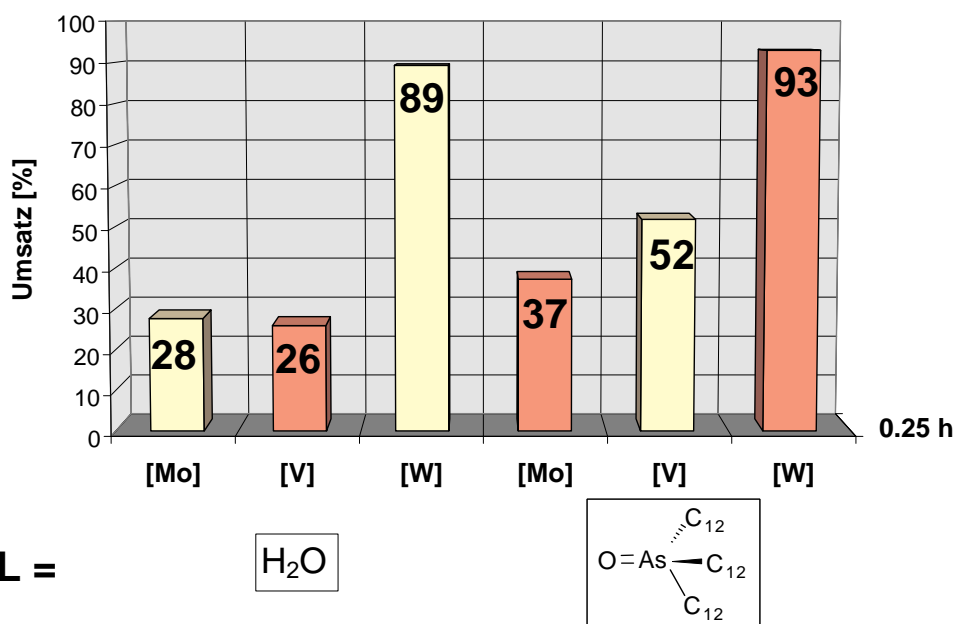
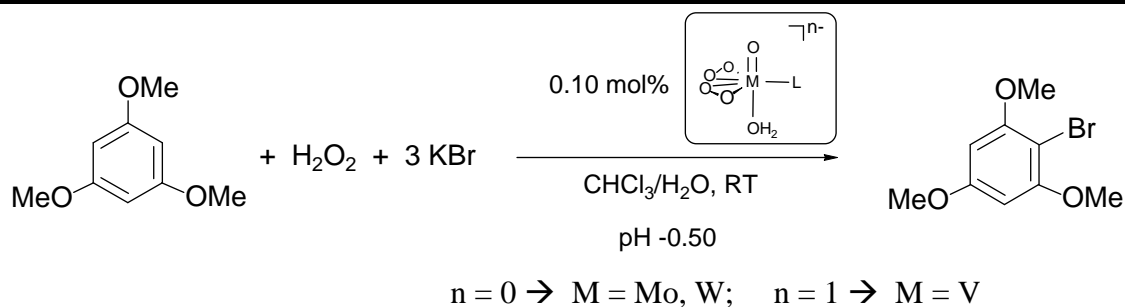


4.3. Variation des Katalysators

Die bisher erzielten Resultate des Katalysators $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ mit einer TOF von $1480/\text{h}^{-1}$ (25°C) sind sehr zufriedenstellend. Doch wie immer ist das Bessere der Feind des Guten. Das gilt insbesondere in der Katalyse. So ist es wichtig zu wissen, ob nicht durch Variation des Metallzentrums die Aktivität des Katalysators noch weiter zu verbessern ist. Ebenso könnte der Zusatz von Tensidliganden unnötig sein, da eventuell schon die wasserlöslichen Diaquakomplexe des Mimoun-Typs über katalytische Aktivität verfügen.

In Versuch L-3.4. wurde dieser Fragestellung nachgegangen. Als Katalysatoren wurden die neutralen Mimoun-Komplexe des Molybdäns und Wolframs sowie der isoelektronische, anionische Diperoxokomplex des Vanadiums verwendet. Für alle drei Metallzentren wurden die Diaquakomplexe als Stammlösung zugegeben. Die entsprechenden Arsanoxid-Komplexe in ihrer Versuchsreihe wurden in situ aus den Diaquakomplexen durch Addition eines Äquivalents Tensid erzeugt.

Versuch L-3.4. Variation des Katalysators



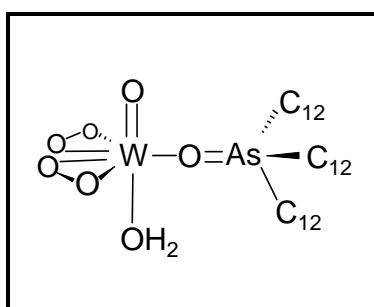
Mit Wolfram als Zentralatom erreicht man in diesem Experiment ein Maximum an Reaktivität. Während die Molybdänkomplexe nach 15 Minuten erst ca. ein Drittel des Edukts umgesetzt haben, ist die Ausbeute der Wolfram-Analoga zu diesem Zeitpunkt nahezu quantitativ. Vanadium ist in seiner Aktivität mit Molybdän vergleichbar, es zeigt sogar die etwas besseren Ergebnisse (52 % [V] gegenüber 37% [Mo]). Die Aktivitätsreihenfolge muß also wie folgt lauten:

Aktivität des Katalysator-Metallzentrums:	W(VI) >> V(V) ≥ Mo(VI)
--	-------------------------------------

Im Vergleich der Komplex-Typen schneidet der Tensidkomplex allgemein etwas besser ab als der jeweilige Diaquakomplex. Alle drei Katalysatoren (V, Mo, W) können ihre Umsätze durch die Zugabe des Arsanoxids steigern, wobei sich dieser Effekt am gravierendsten beim Vanadium auswirkt und eine Verdoppelung der Ausbeute zu verzeichnen ist ([V]_{Diaqua} = 26 %, [V]_{Tensid} = 52 %).

Aktivität des Katalysator-Typs:	Tensidkomplex > Diaquakomplex
--	---

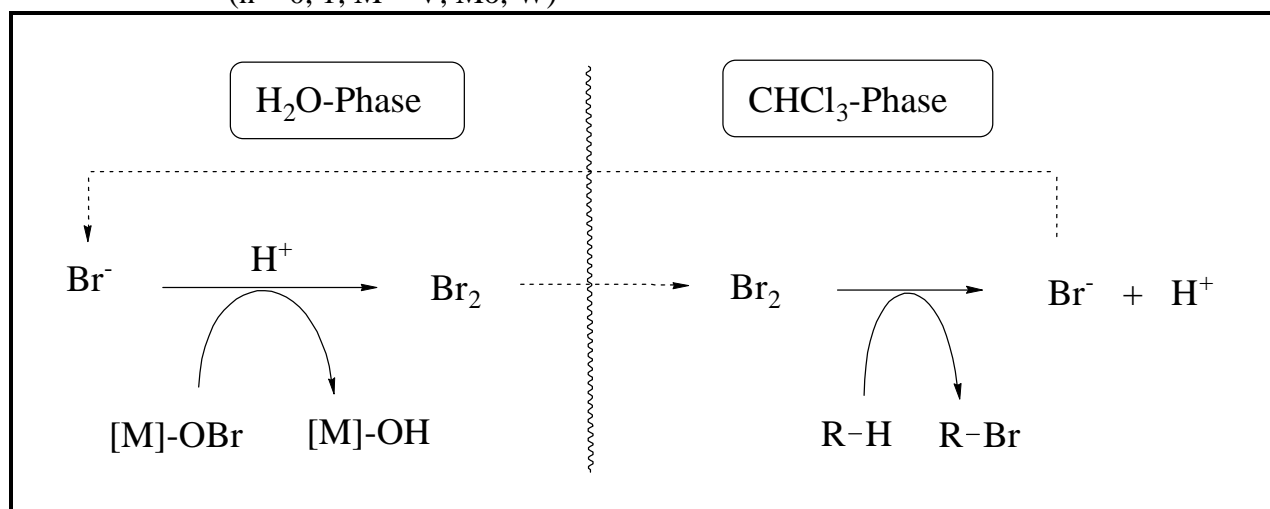
Der **beste Katalysator** für die Bromperoxidation ist somit:



Diese Ergebnisse übertreffen die aller bisher bekannten ein- oder zweiphasigen Katalysesysteme, die Vanadium, Molybdän oder Wolfram als Metallzentrum des Katalysators verwenden^[39,41,165,167,168] (siehe Kap. III.D.4.4/5). Zwar wird auch in der Literatur von nahezu quantitativen Umsätzen von TMB zu Br-TMB berichtet, allerdings sind die Reaktionszeiten in diesen Fällen ungleich länger (bis zu 24 h) und die Katalysatorkonzentrationen deutlich höher (mind. um den Faktor 50)^[41,167,168]

Insgesamt ist die gezeigte Reaktivität der Diaquakomplexe beachtlich. Da der Katalysator komplett in der wäßrigen Phase vorliegt, sollte keine Metallkomplex-Spezies für die Bromierung verantwortlich sein. Daraus folgt, daß die Halogenierung des organischen Substrats in der Chloroform-Phase ausschließlich durch elementares Br_2 erfolgt (Schema 34). Das Brom wird in der wäßrigen Phase aus der Reaktion des Hypobromidkomplexes mit Bromid freigesetzt und diffundiert darauffolgend in die organische Phase, in der seine bromierende Wirkung zum Tragen kommt^[38,39].

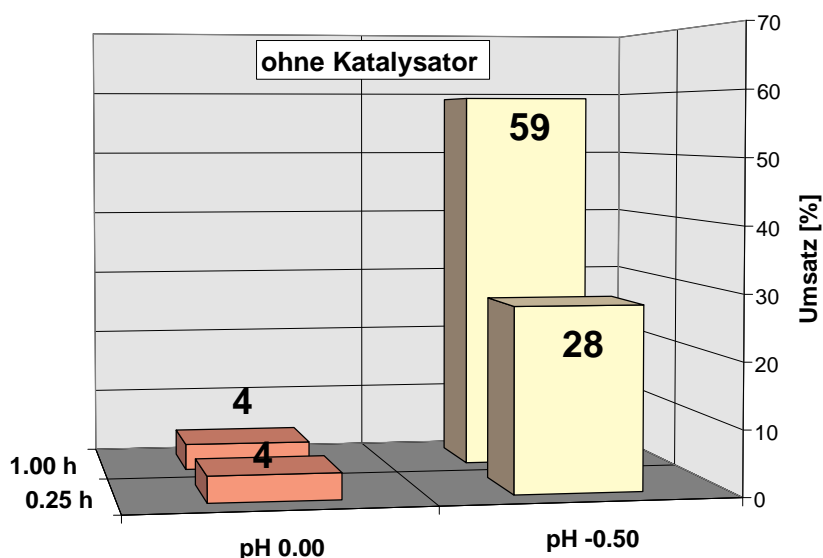
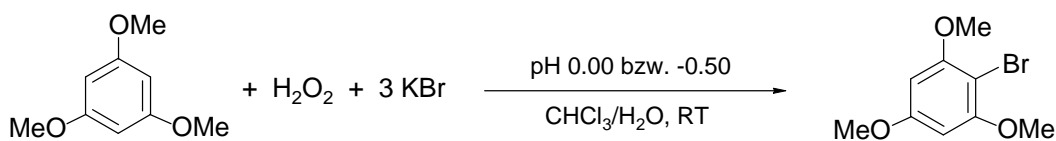
Schema 34: Bromperoxidation mit Katalysatoren des Typs $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]^{n-}$ ($n = 0, 1$; $\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}$)



Bei Verwendung von Tensidliganden ist mit dem Hypobromidkomplex eine zusätzliche aktive Übergangsverbindung in der organischen Phase gelöst, die zur Halogenierung beitragen kann (Schema 32). So könnte sich die höhere Aktivität der Tensid-Katalysatoren im Vergleich zu den Diaquakomplexen, die nur in der wäßrigen Phase anzutreffen sind, erklären.

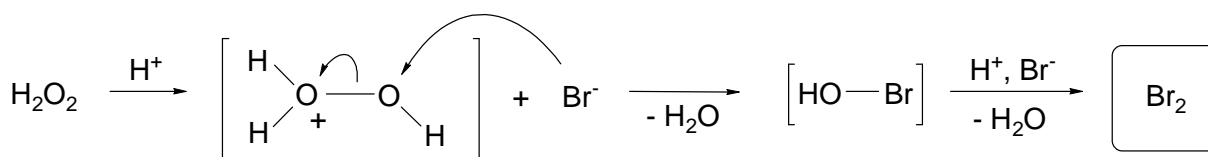
Für die enorm hohe Bromierungsgeschwindigkeit im stark sauren Milieu ist nicht nur der Metall-Katalysator verantwortlich. In Referenzversuchen ohne Katalysatorkomplex konnte nachgewiesen werden, daß die Bromperoxidation unter diesen Bedingungen auch protonenkatalysiert abläuft und keiner sonstigen Komplexvermittlung bedarf. Aus dem nachstehenden Diagramm wird dies ersichtlich. Bis zu einem pH-Wert von 0.00 kann der Beitrag der Protonenkatalyse zum Gesamtumsatz vernachlässigt werden. Steigt die Säurekonzentration jedoch weiter an (pH -0.50), ist die Br-TMB-Ausbeute auch ohne Metallkomplex beachtlich und erreicht nach einer Stunde 59 %.

Versuch L-1.4./3.4. Protonenkatalysierte Bromperoxidation



Die pH-abhängige Bromperoxidation von Aromaten mittels Bromid und H_2O_2 ist literaturbekannt^[216]. Allerdings lag das Optimum einer solchen Reaktion bisher bei einem pH-Wert von 3 und die Reaktivität des Systems $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Br}^-$ war wesentlich geringer als in den Versuchen L-1.4. und L-3.4.. Die Oxidation des Bromids verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:

Schema 35: Bromidoxidation mittels H_2O_2 in stark saurem Milieu



Auch in dem Fall der Katalyse ohne Metallkomplex ist elementares Brom für die Bromierung verantwortlich.

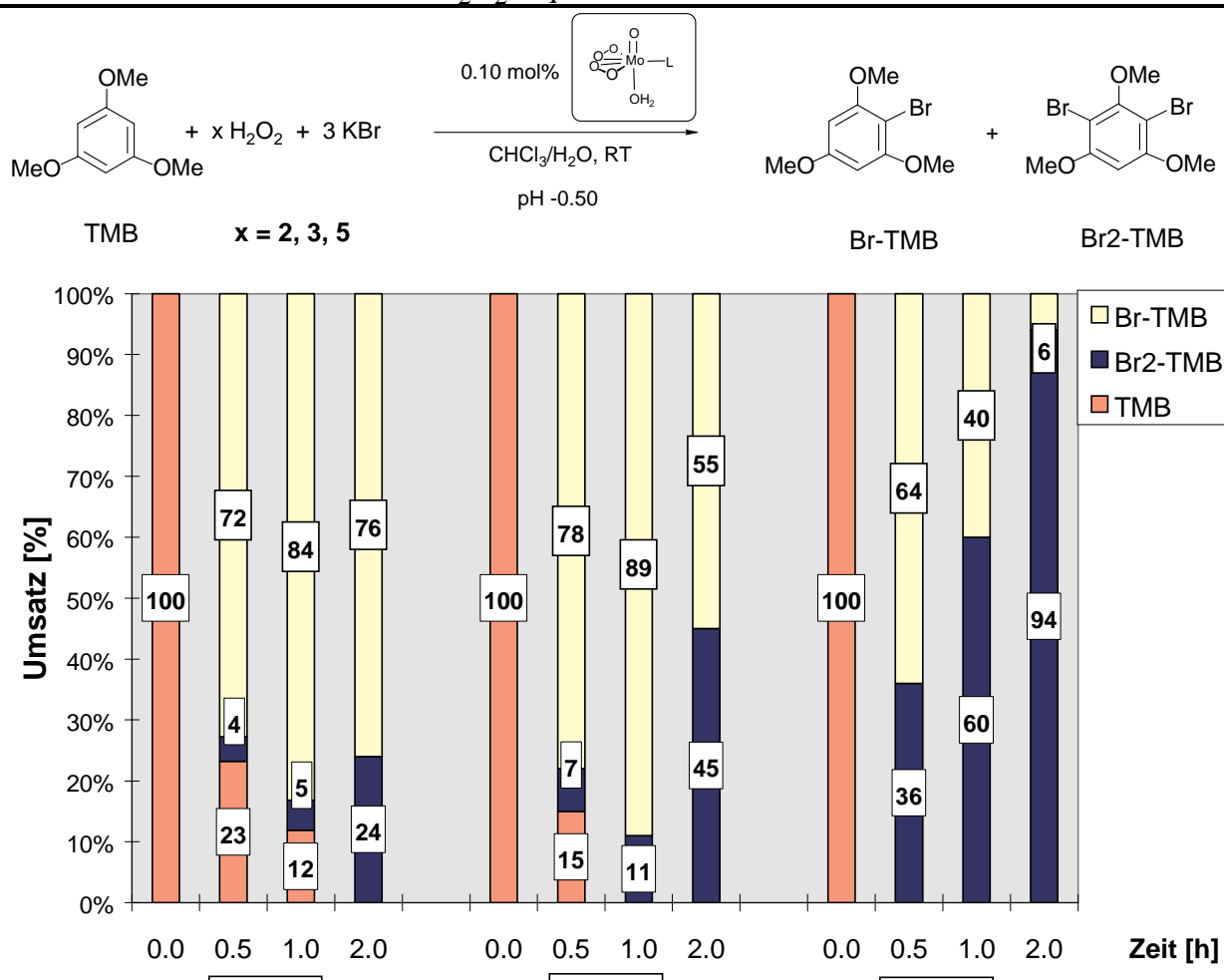
Aus diesen Resultaten ist zu schließen, daß bei d^0 -Metall-katalysierten Bromperoxidationen bei einem pH-Wert von -0.50 und niedriger ein großer Teil der Ausbeute auf Protonenkatalyse zurückzuführen ist. Die Ausbeute der Tensidkomplex-vermittelten Bromperoxidation setzt sich also aus drei Komponenten zusammen:

1. Bromierung durch den aktiven Hypobromidkomplex
2. Bromierung durch elementares Brom, das aus der Reaktion des Bromids mit dem Hypobromidkomplex entsteht
3. Bromierung durch elementares Brom, das aus der protonenkatalysierten Oxidation von Bromid durch H_2O_2 gebildet wird

4.4. Variation der H_2O_2 -Äquivalente

Angesichts der hochreaktiven Katalysatoren ist es wichtig, Wasserstoffperoxid stöchiometrisch einzusetzen, um eine Mehrfachbromierung des TMBs zu vermeiden. Die genaue Auswirkung eines Überschusses an H_2O_2 wurde im folgenden Versuch L-3.5. geklärt. Unter standardisierten Bedingungen (pH = -0.50, RT, 0.10 mol% [Mo]) wurde die Katalyse einmal mit je zwei-, drei- und fünffachem Überschuß an Wasserstoffperoxid durchgeführt.

Versuch L-3.5. Variation der H_2O_2 -Äquivalente



Mit jedem Äquivalent H_2O_2 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Eine Verdoppelung der H_2O_2 -Konzentration bewirkt nach einer halben Stunde einen 77 %igen Umsatz des Eduktes. Das entspricht einer absoluten Steigerung um 20 % gegenüber der Reaktionsführung mit einem Äquivalent H_2O_2 . Durch eine Erhöhung der H_2O_2 -Konzentration auf fünf Äquivalente gelingt der quantitative Umsatz an TMB bereits nach 30 Minuten. Allerdings sind dann zwei Drittel des TMB schon zweifach bromiert. Nach einer Stunde ist die Dibromierung zu 94 % abgeschlossen.

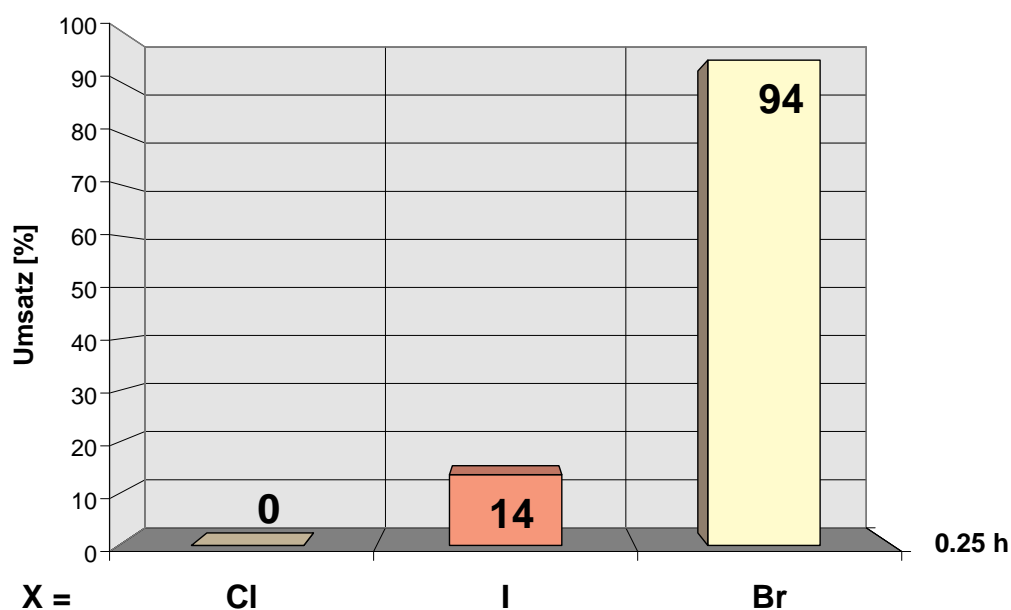
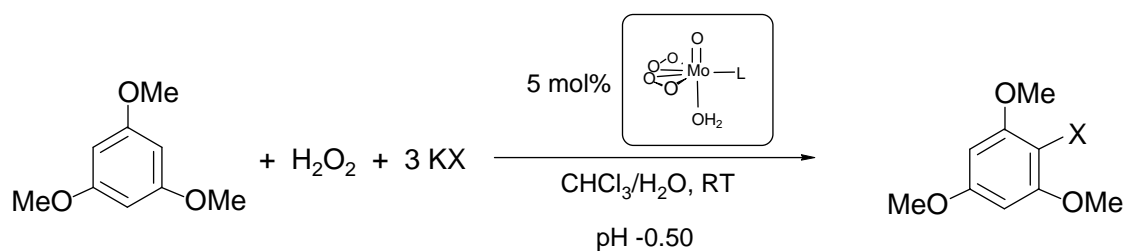
Allgemein gilt, daß die Mehrfachbromierung des organischen Substrats solange aufrechterhalten wird, bis kein Wasserstoffperoxid mehr zur Verfügung steht oder das Substrat durch seine Mehrfachhalogenierung gegen eine weitere Bromierung geschützt ist. Letzteres ist Grund dafür, daß bei den Katalysen nie die Entstehung von 1,3,5,-Tribrom-2,4,6-trimethoxybenzol beobachtet wird.

Mittels Variation der Wasserstoffperoxidkonzentration ist man in der Lage, die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen und die Bildung des Produktes zu steuern. Setzt man nur ein Äquivalent H_2O_2 ein, erhält man selektiv nur Br-TMB als Produkt. Erhöht man die Menge H_2O_2 auf fünf Äquivalente, kann nach einer Stunde Br₂-TMB nahezu quantitativ isoliert werden. In keinem Fall geht die Katalyse über eine Zweifachbromierung hinaus.

4.5. Variation des Halogenids

Leider lassen sich die hervorragenden Bromierungsergebnisse nicht auf andere Halogenide übertragen. Wie aus dem folgenden Diagramm zu erkennen ist, sinken die Ausbeuten an halogeniertem Produkt, sobald ein anderes Halogenid als Bromid verwendet wird. Trotz identischer Versuchsbedingungen bleibt die Chlorierungsreaktion ganz aus, während die Jodierung des TMBs noch mit einer moderaten Ausbeute von 14 % nach 15 Minuten gelingt. Ein weiteres Ansteigen der Produktausbeute nach weiteren 15 Minuten war genauso wenig zu beobachten wie die Mehrfachhalogenierung des Substrats. Während der Katalyse färbt sich die organische Phase je nach verwendetem Halogenid (KBr: gelbbraun; KJ: violett), was auf die Entstehung elementaren Broms bzw. Jods hindeutet (Schema 32).

Versuch L-4. Variation des Halogenids

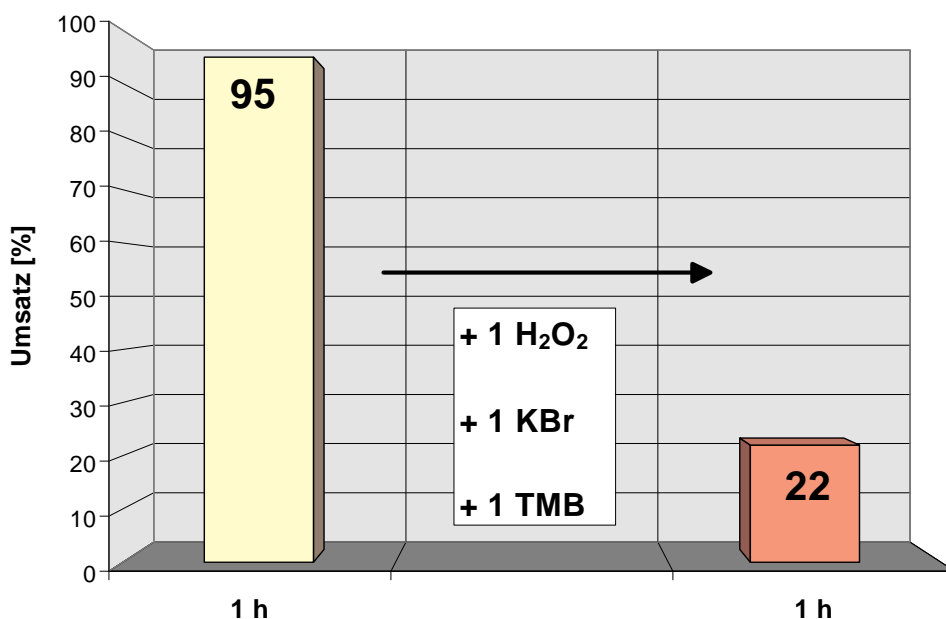
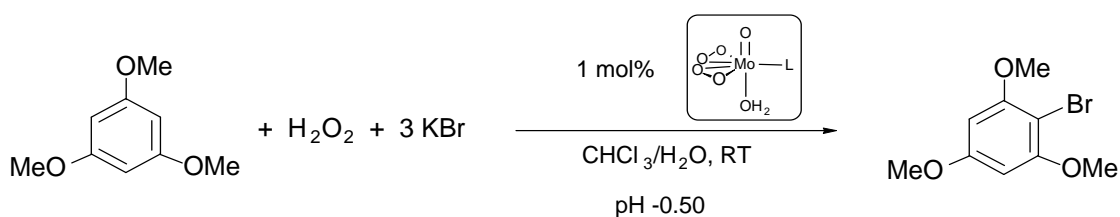


Die genauen Ursachen für die mangelnde Reaktivität des katalytischen Systems Mimoun-Komplex/H₂O₂/H⁺ bezüglich anderer Halogenide als Bromid sind noch unklar und bedürfen weitergehender Untersuchungen.

4.6. Mehrfache Verwendung der Katalyselösung

Die Wiederaufnahme der Katalyse nach Beendigung eines Katalysescyclus von einer Stunde war nur eingeschränkt möglich. Ganz im Gegensatz zur Olefinepoxidation wird bei Bromperoxidation die Reaktivität des Mimoun-Katalysators durch erneute Zugabe von H₂O₂ nur bedingt regeneriert. Nach dem zweiten Katalysescyclus wurde mit 22 % weniger als ein Viertel des ursprünglichen Umsatzes erzielt.

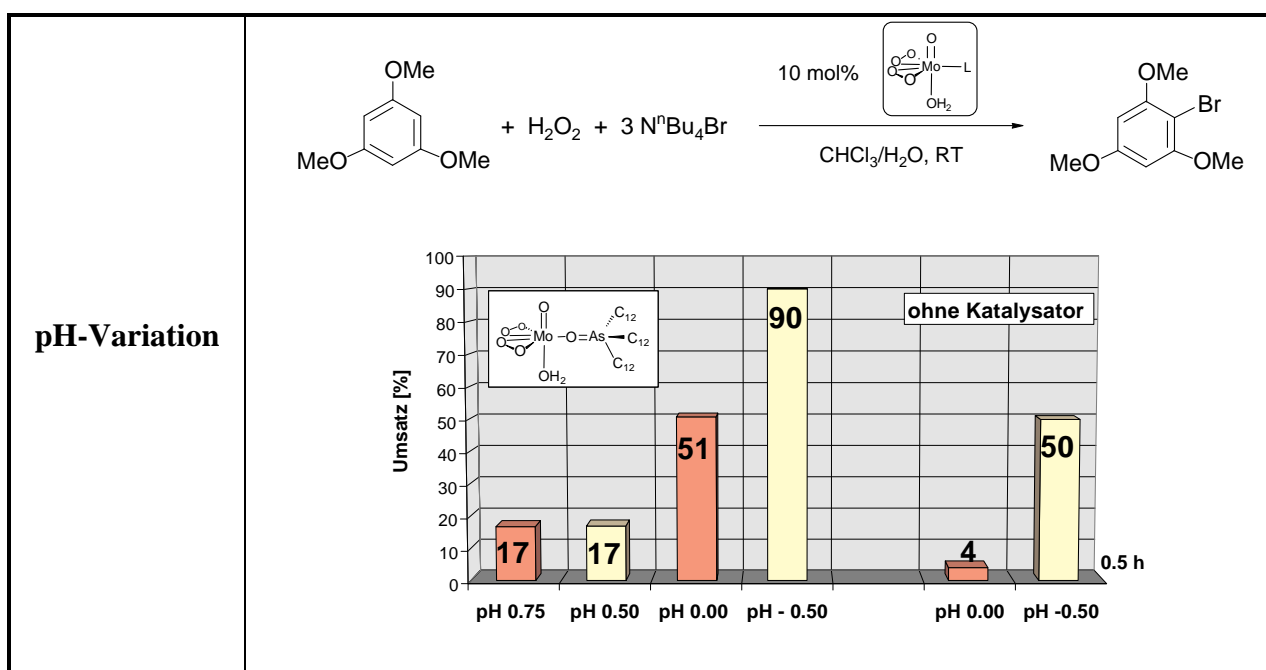
Versuch L-5. Regeneration des Katalysators



Die verminderte Reaktivität wird dabei nicht durch die Zersetzung des Katalysators hervorgerufen, sondern ist auf die Anhebung des pH-Wertes mit fortschreitender Reaktionsdauer zurückzuführen. Nach der ersten Bromierung von TMB war der pH-Wert der wässrigen Phase auf 0.30 angestiegen. Wie unter Punkt 4.1.1. (pH-Variation) gezeigt werden konnte, erlauben diese Bedingungen keine produktive Katalyse. In allen drei bromierungsrelevanten Teilreaktionen der Katalyse werden Protonen verbraucht. Die Bildung der Hypobromid-Zwischenstufe erfordert ebenso die Anwesenheit von H^+ wie die Bromsynthese durch die Reaktion dieser Übergangsverbindung mit Bromid (Schema 32). Auch die Oxidation des Bromids zu Brom durch Wasserstoffperoxid trägt zur Senkung der Protonenkonzentration bei (Schema 35). So verwundert es nicht, daß nach dem vollständigen Umsatz des Substrats ohne erneute Säurezugabe die Aktivität des katalytischen Systems nicht wiederhergestellt werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit jedem erfolgreichen Bromierungsschritt und könnte nur beibehalten werden, wenn der Katalyse von außen stetig Säure zugegeben werden würde. Für einen kontinuierlichen Verlauf der Katalyse müßte sowohl die Stöchiometrie der Edukte (d.h. das Verhältnis von TMB, H_2O_2 und KBr) als auch der pH-Wert konstant gehalten werden.

4.7. Zusammenfassung

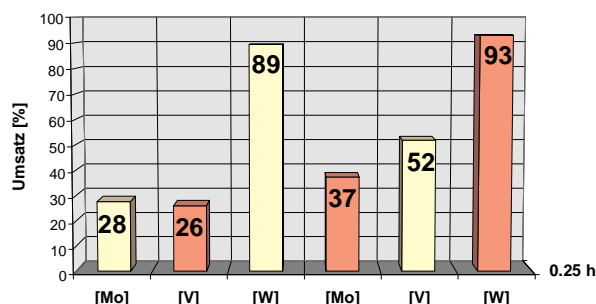
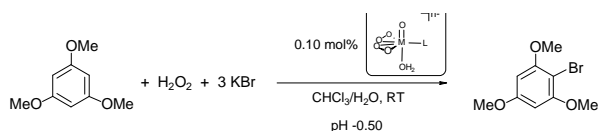
Die Bromperoxidation von 1,3,5-Trimethoxybenzol mittels eines Mimoun-Katalysators, Bromid und H_2O_2 im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ verläuft sehr selektiv bei Raumtemperatur und ohne Nebenreaktionen. Mit der Optimierung der Versuchsbedingungen durch Absenken des pH-Wertes gelingt es, die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse beträchtlich zu erhöhen, so daß quantitative Umsetzungen nach sehr kurzer Zeit durchführbar sind. Dabei kann die Bromierung des Substrats sehr wahrscheinlich auf zwei aktive Spezies zurückgeführt werden: Br_2 sowie ein Metall-aktiviertes Hypobromid $[\text{M}]\text{-OBr}$.



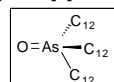
Mit sinkendem pH-Wert steigt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich an. Die Reaktivität des Katalysators wird durch die Anwesenheit hoher Protonenkonzentrationen deutlich erhöht. Es scheint plausibel, daß sowohl die Bildung des Hypobromidkomplexes als auch die Metall-katalysierte Bromsynthese bei niedrigen pH-Werten unterstützt werden. Desweiteren kann unter diesen Bedingungen bei einem pH-Wert von -0.50 die Oxidation des Bromids zu Brom schon durch H_2O_2 allein bewerkstelligt werden. Wie die Versuche ohne Katalysator belegen, geht unter diesen stark sauren Bedingungen ein erheblicher Anteil der Produktausbeute auf diese letzte Teilreaktion der Gesamtkatalyse zurück.

Mit fortschreitender Umsetzung des TMBs steigt der pH-Wert der wäßrigen Katalyselösung, was eine deutliche Verlangsamung der Bromperoxidation zur Folge hat. Für die Reaktionsführung wäre es deshalb ideal, nicht nur für einen steten Zufluß von H_2O_2 , TMB und KBr zu sorgen, sondern auch die Protonenkonzentration während der Katalyse konstant zu halten.

Katalysator-variation



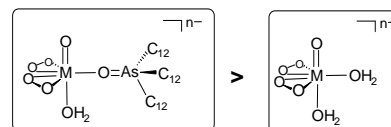
L =



$n = 0 \rightarrow M = \text{Mo}, \text{W}$

$n = 1 \rightarrow M = \text{V}$

Katalysator-Typ:



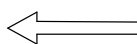
Metallzentrum:

$[\text{W}] \gg [\text{V}] \geq [\text{Mo}]$

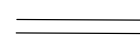
Die hohe Reaktivität der Mimoun-Komplexe bei einem pH-Wert von -0.50 erlaubt es, die Untersuchungen mit entsprechend niedriger Katalysatorkonzentration von 0.10 mol% durchzuführen. Beim Vergleich der Monoarsanoxid-Komplexe mit den Diaquakomplexen des Mimoun-Typs lassen sich die besseren Ergebnisse mit den tensidhaltigen Katalysatoren erzielen. Viel entscheidender als der Einfluß der Tensidzugabe ist die Auswirkung, die das zentrale Metallatom des Katalysators auf die Katalyseresultate ausübt. Dabei hat sich gezeigt, daß die Wolframkomplexe mit großem Abstand die besten Katalysatoren darstellen. Insgesamt ist $[\text{WO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ der beste Katalysator für die Bromperoxidation. Seine TON nach 15 Minuten beträgt 930 bei einer TOF von 3720 h^{-1} .

Ligand-Äquivalente

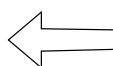
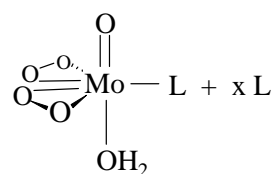
$x = 9$



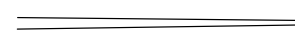
Ligand-
Äquivalente



$x = 0$

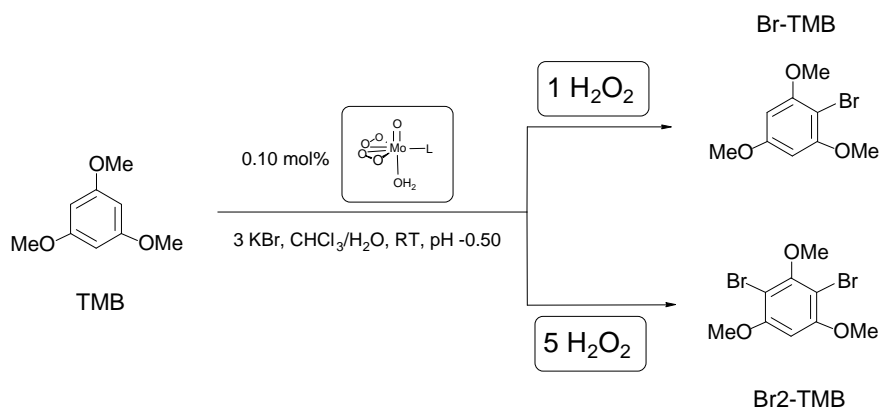


Aktivität



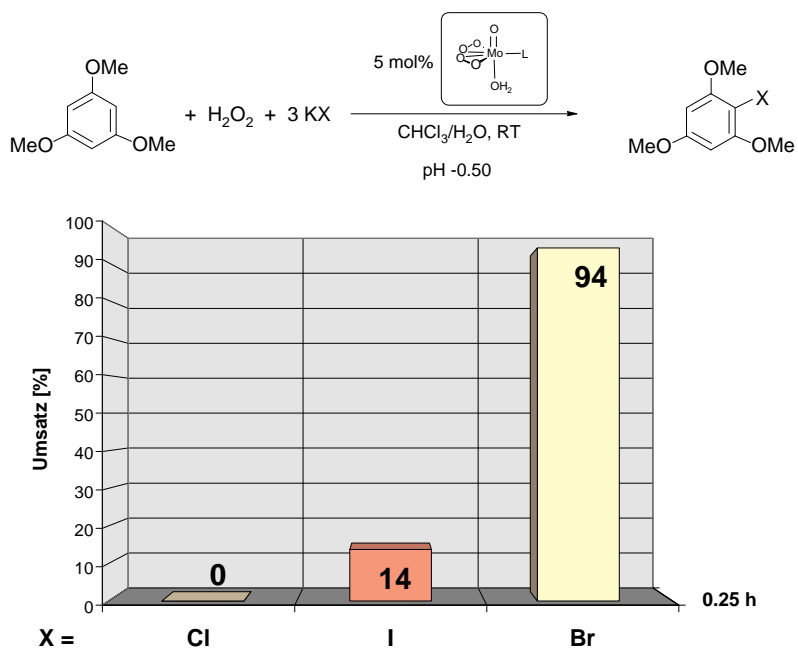
Mit steigender Anzahl an Ligand-Äquivalenten nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, wobei sich der Schritt von einem Äquivalent Tensid zu zwei Äquivalenten am deutlichsten auf das Katalyseergebnis auswirkt.

H₂O₂-Äquivalente



Durch die Wahl der H₂O₂-Äquivalente ist es möglich, die Katalyse gezielt in Richtung Br-TMB oder Br₂-TMB verlaufen zu lassen.

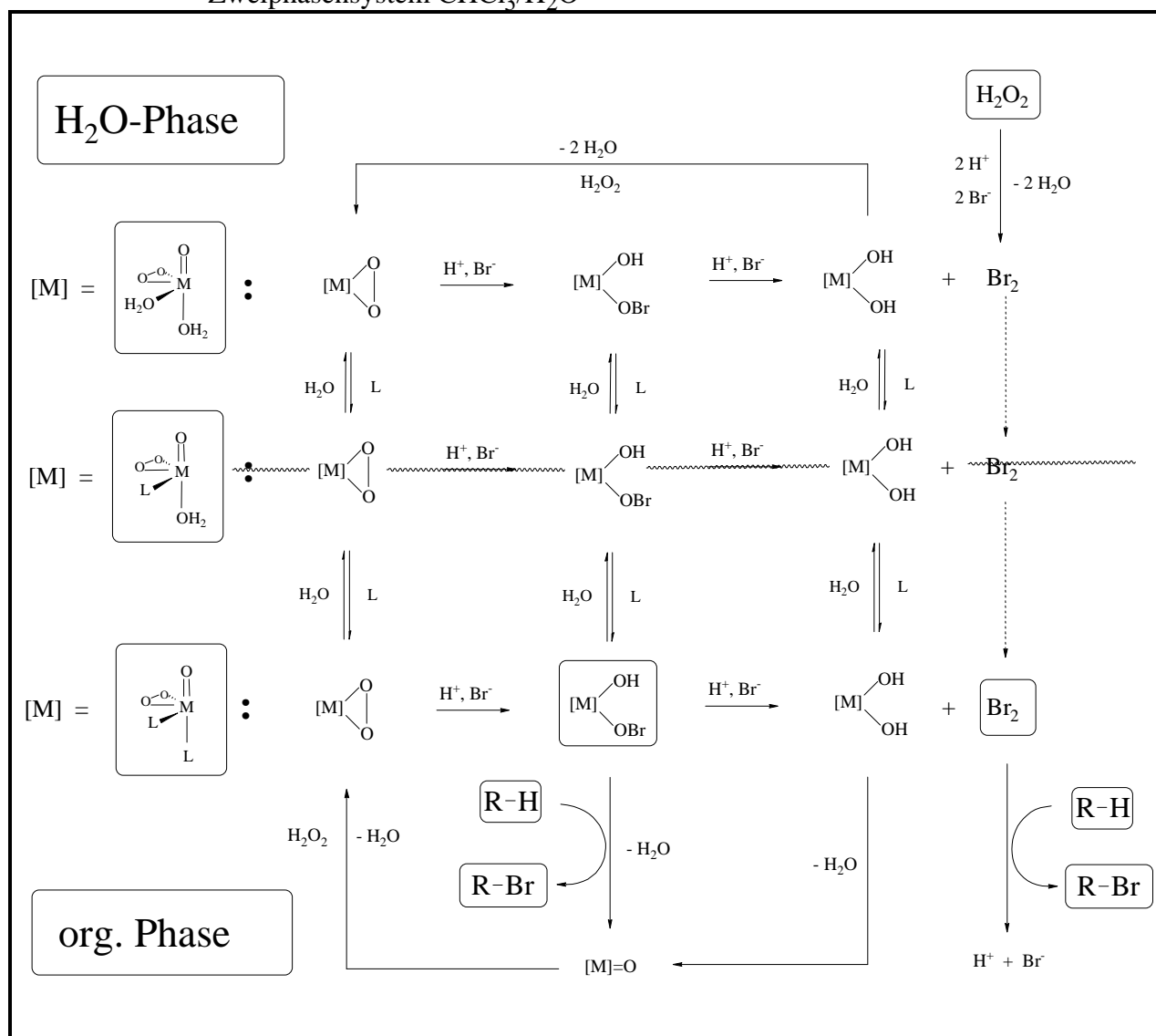
Halogenid-Variation



Leider lassen sich die optimierten Bromperoxidationsbedingungen nicht auf andere Halogenide übertragen. Die Chlorierung des Substrats gelingt gar nicht und die Iodierung findet im Vergleich zur Bromierung nur in einem sehr begrenztem Umfang statt.

Für den Reaktionsmechanismus der Metall-katalysierten Bromperoxidation ergibt sich folgendes Bild:

Schema 36: Reaktionsschema der Mimoun-Komplex-katalysierten Bromperoxidation im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$



V. Zusammenfassung

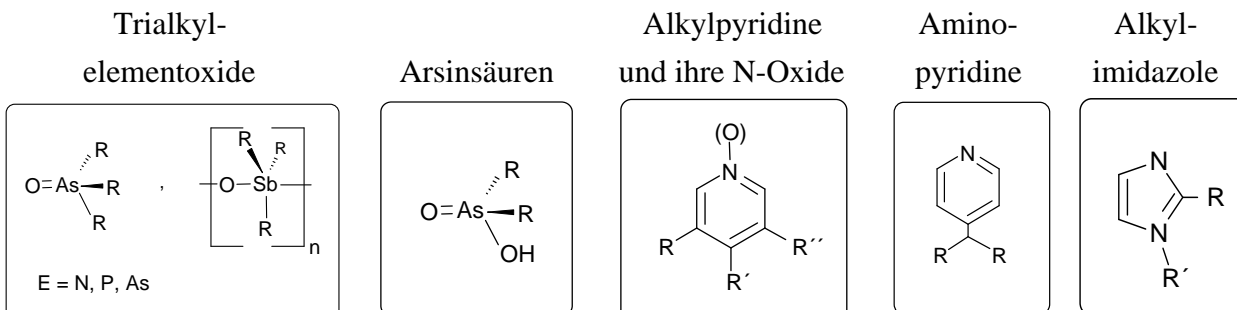
Die vorgelegte Arbeit behandelt die d^0 -Metallkomplex-katalysierte Aktivierung von H_2O_2 im Zweiphasensystem $CHCl_3/H_2O$. Dabei wurde das Wasserstoffperoxid für die Olefinepoxidation, die Oxidation sekundärer Alkohole, die oxidative Olefinspaltung und die Bromperoxidation verwendet. Als Katalysatoren wurden Metallsäuren d-elektronenarmer Übergangsmetalle, vornehmlich Molybdän und Wolfram, eingesetzt, wobei das Hauptaugenmerk auf den Komplexen des Mimoun-Typs $[MO(\eta^2-O_2)_2L_2]$ lag. Um Aufschluß über die katalytisch aktive Spezies zu erhalten, wurden diverse Katalysator-Komplexe isoliert, charakterisiert und auf ihre Reaktivität hin untersucht.

Erst durch die Koordination eines tensidartigen Liganden wird der Katalysator aus der wäßrigen in die organische Phase extrahiert, in der das Substrat gelöst ist. Dort entfaltet er sein ganzes Oxidationspotential. Die Auswirkung verschiedener Tensidliganden sowie zahlreicher anderer Versuchsparameter auf die Katalysatoraktivität wird in den Katalyseexperimenten wiedergegeben.

A. Ligandsynthese

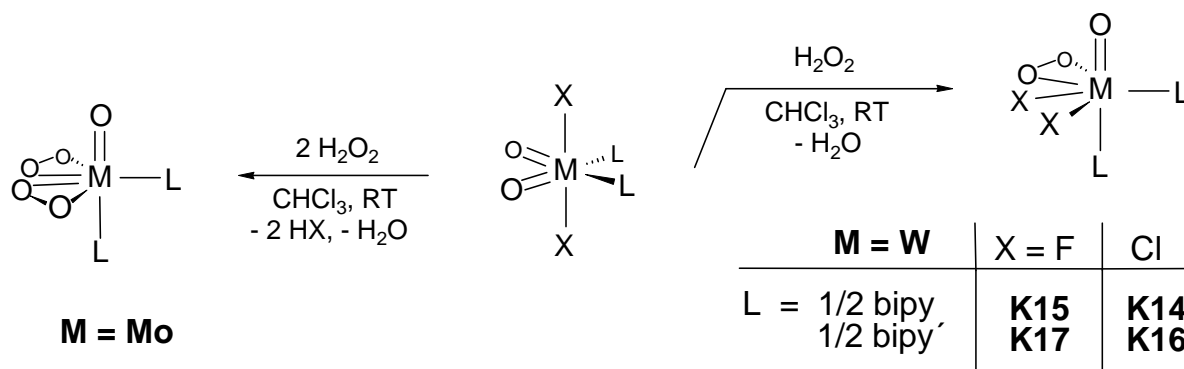
Der Tensidligand bestimmt zu einem großen Teil die katalytische Aktivität des Katalysators. In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Liganden in der Katalyse getestet. Im Vordergrund standen dabei Trialkylelementoxide der fünften Hauptgruppe und Arsinsäuren, aber auch Azaaromaten mit langkettigen Alkylresten und ihre N-Oxide wurden verwendet.

Synthetisierte Liganden ($R, R' = \text{Alkyl } C_8-C_{18}$):



B. Komplexsynthese und Reaktivität

Im Rahmen der Katalysatorcharakterisierung wurden einige Komplexe des Typs $[M(O)_2X_2L_2]$ synthetisiert. Bei der stöchiometrischen Umsetzung dieser hydrolysestabilen Komplexe^[44] mit Peroxiden wie H_2O_2 oder $Me_3SiOOSiMe_3$ wurde nur im Falle eines Wolframzentralatoms selektiv eine Oxo-Funktion durch eine (η^2-O_2) -Gruppe perhydrolytisch substituiert. Dagegen neigen die entsprechenden Molybdänkomplexe zur vollständigen Perhydrolyse, die auch die Halogenliganden miteinschließt. Daraus ergibt sich ein neuer Syntheseweg für Mimoun-Komplexe des Molybdäns:

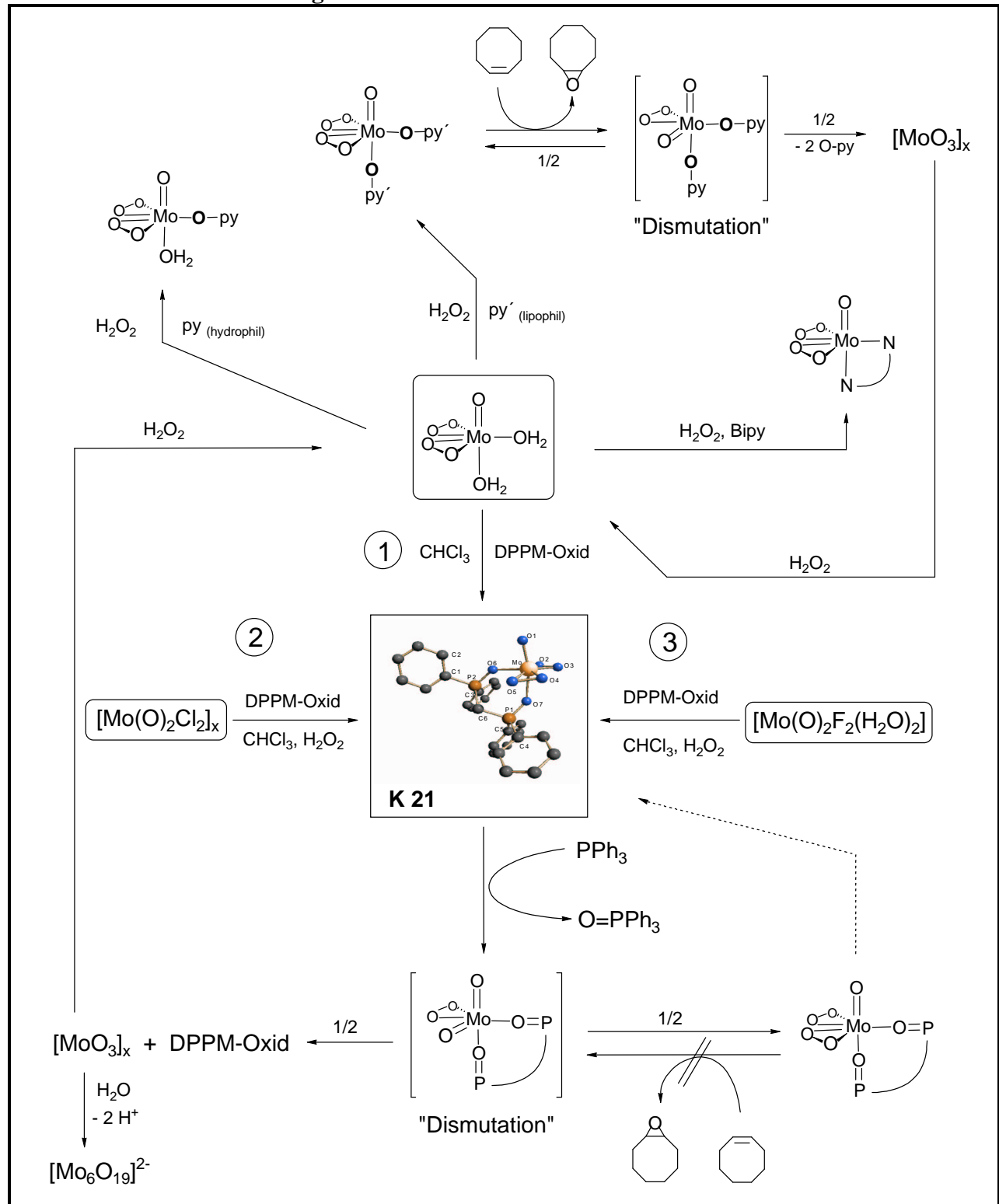


Üblicherweise werden Mimoun-Komplexe durch Ligandensubstitution aus dem Diaquakomplex $[MO(\eta^2-O_2)_2(H_2O)_2]$ dargestellt, der sich bei der Reaktion des jeweiligen Metalloxids mit H_2O_2 bildet. Im Zweiphasensystem $CHCl_3/H_2O$ hängt die Anzahl der eingeführten σ -Donorliganden stark von deren Lipophilie ab. Bei hydrophilen Liganden - etwa py oder 1-Me-imid - gelingt, unabhängig von ihrer Konzentration, die Verdrängung nur eines Aqualiganden.

Pyridine werden vor ihrer Bindung an das Metallzentrum sehr häufig am Stickstoffatom oxidiert. Bei der Verwendung von Chelatliganden, wie z.B. Bipyridin, kann die Oxidation des Liganden durch eine ausreichend hohe Komplexbildungsgeschwindigkeit verhindert werden.

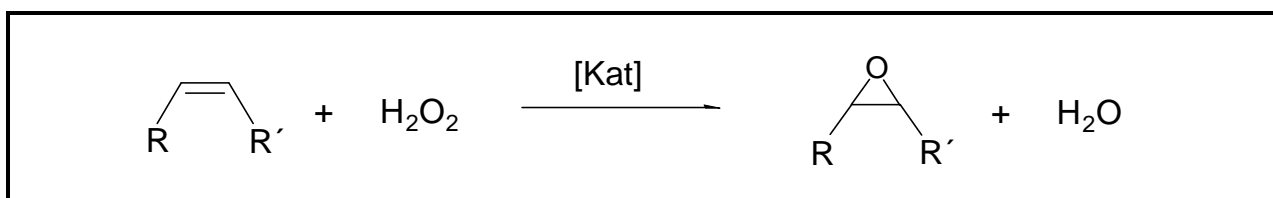
Die literaturbekannte^[16,80,106] stöchiometrische Epoxidation von Olefinen mit Mimoun-Komplexen gelingt nicht mit Chelatkomplexen wie **K21** $[MoO(\eta^2-O_2)_2(dppm-Oxid)]$. Bei solchen Komplexen bedarf es eines nucleophileren Sauerstoffabstraktors, wie z.B. Ph_3P , um den elektrophilen Peroxosauerstoff der (η^2-O_2) -Funktion auf das Substrat zu übertragen. Der dabei entstehende Monoperoxokomplex kann nicht isoliert werden und „dismutiert“ unter Ligandumverteilung zum Mimoun-Komplex und dem entsprechenden solvatisierten Metalloxid.

Stöchiometrische Umsetzungen



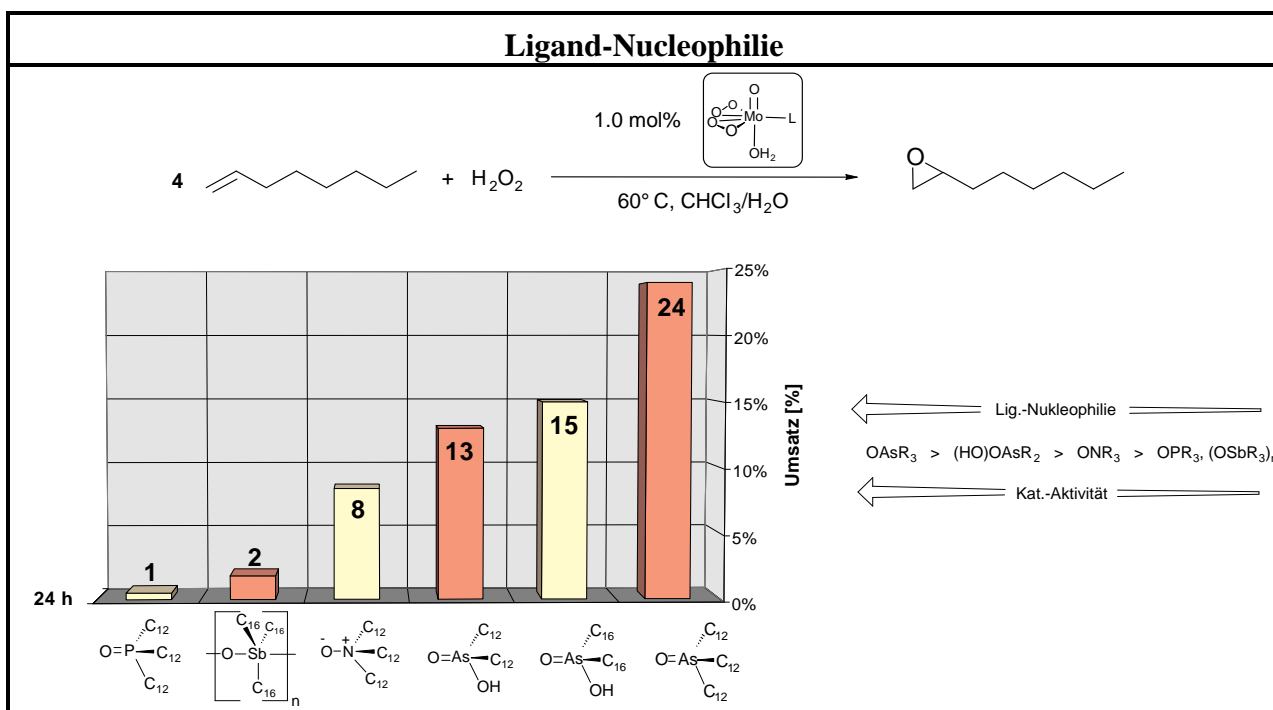
C. d⁰-Metallkomplex-katalysierte Aktivierung von H₂O₂

1. Epoxidation von Olefinen



Die Metallkomplex-katalysierte Olefinepoxidation im Zweiphasensystem CHCl₃/H₂O verläuft mit sehr hoher Produktselektivität (> 97 %). Nebenreaktionen, wie die Epoxidhydrolyse, werden durch die Trennung von wässriger H₂O₂-Phase und organischer Substratphase verhindert.

Das nachfolgende Schema verdeutlicht, wie stark die Katalysatoraktivität mit der **Ligand-Nucleophilie** (O-Donorstärke) korreliert.



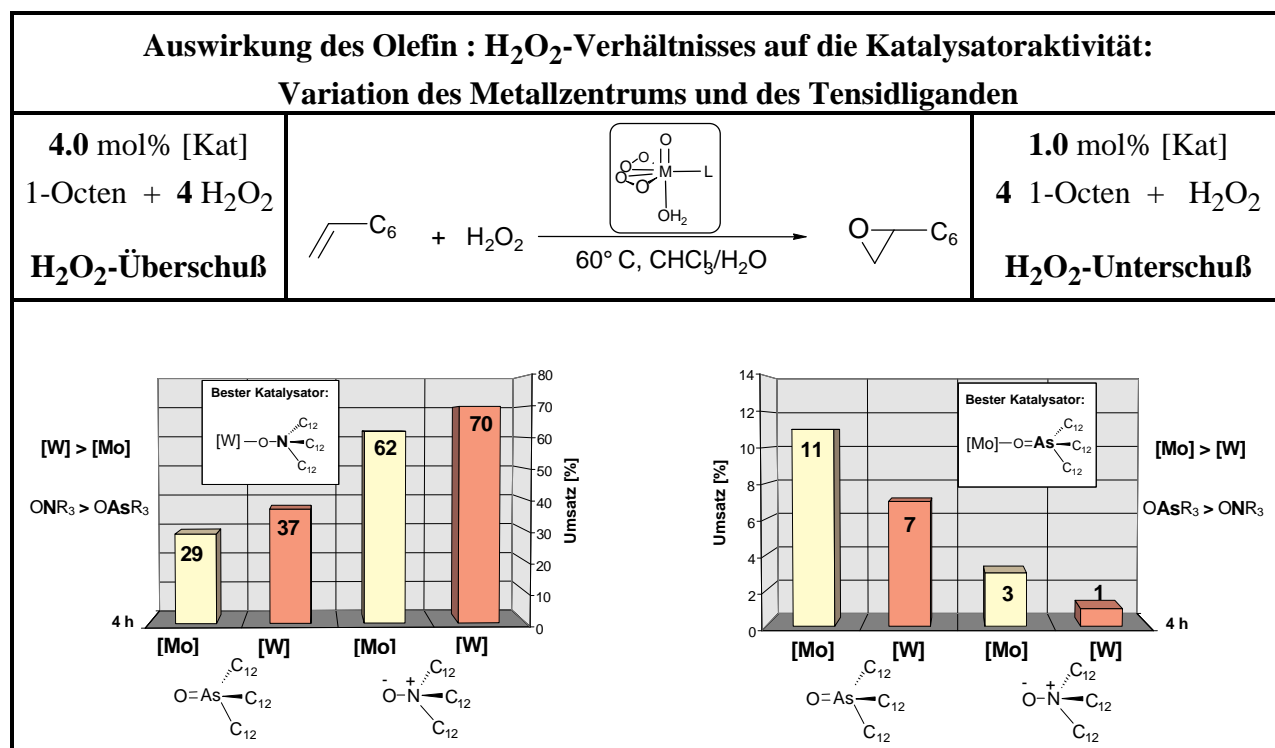
Versuch: I-5.2.1.2.2.

Mit zunehmender O-Donorstärke steigt das Koordinations- und Extraktionsvermögen des Tensidliganden. Die geschwindigkeitsbestimmende Phasentransferkatalyse des Metallkomplexes

in die organische Phase wird dadurch verbessert und die Umsätze gesteigert. Unter den getesteten Trialkylelementoxiden und Arsinsäuren erwies sich OAsⁿDodec₃ als Ligand der Wahl.

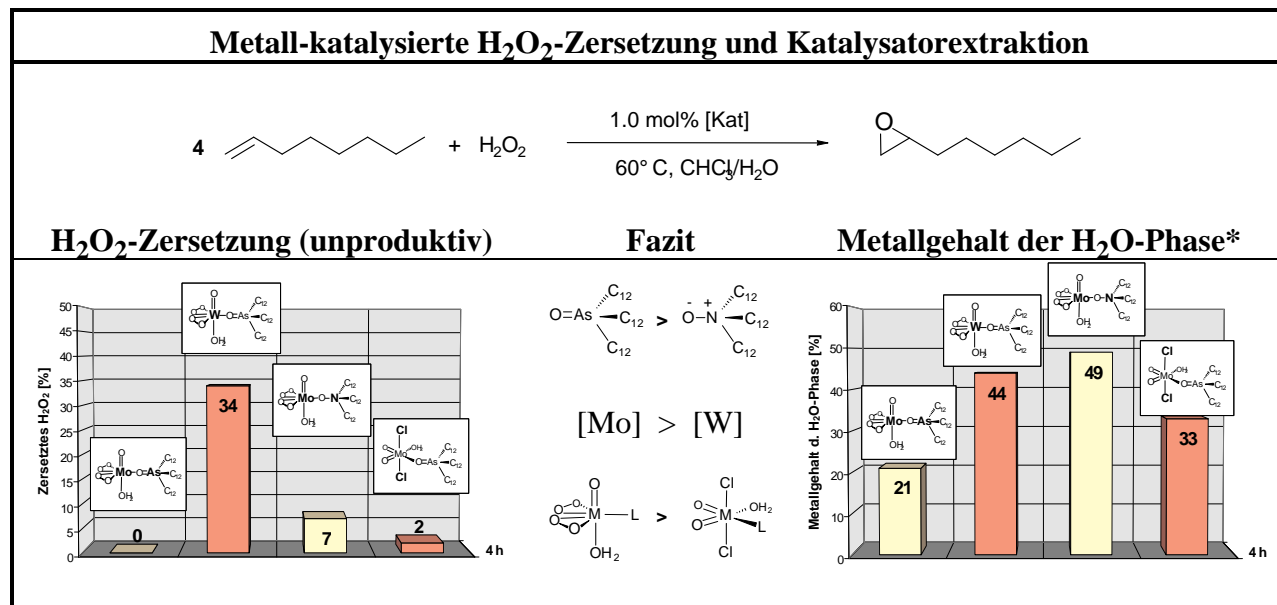
Im Vergleich zu **Molybdän** zeigen die analogen **Wolframkomplexe** unter diesen Reaktionsbedingungen, die durch einen **Unterschuß an H₂O₂** gekennzeichnet sind (zwecks Steigerung der H₂O₂-Selektivität durch viermolaren Unterschuß), die schlechteren Resultate. [MoO(η²-O₂)₂(H₂O)(OAsⁿDodec₃)] ist eindeutig der beste Katalysator.

Erhöht man die Katalysatorkonzentration und arbeitet mit einem viermolaren **Überschuß an H₂O₂**, verändert sich die Aktivitätsreihenfolge bezüglich der Tensidliganden und des Metallzentrums des Katalysators. Unter diesen Gegebenheiten sind die Mimoun-Komplexe des Wolframs aktiver als ihre Molybdän-Pendants und Aminoxid-Katalysatoren bringen bessere Resultate als die entsprechenden Arsanoxid-Vertreter.



Versuche: I-5.2.1.2.1. + I-5.2.1.2.2.

Bei niedriger Katalysator- und H_2O_2 -Konzentration ist es besonders wichtig, daß der Katalysator vollständig in die Substratphase extrahiert und die Metall-katalysierte H_2O_2 -Zersetzung dadurch vermindert wird. Aus dem nachstehenden Diagramm wird ersichtlich, daß sich für die H_2O_2 -Spaltung und die Komplexeextraktion ähnliche Trends abzeichnen.

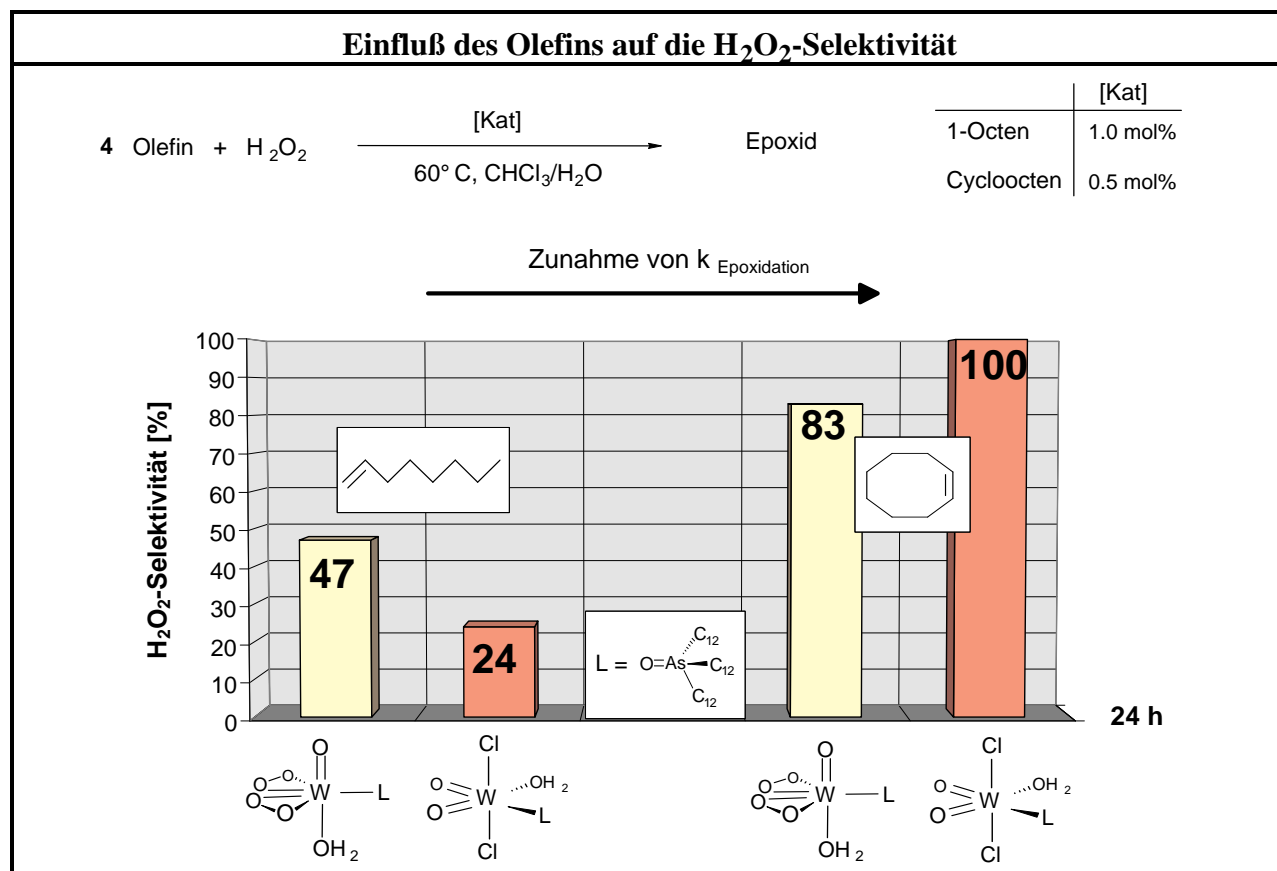


Versuche: I-5.7.1.1. + I-5.7.1.2.

* Verteilung der Komplexe in $\text{V}(\text{H}_2\text{O}) : \text{V}(\text{CHCl}_3) = 3\text{ml} : 6\text{ ml}$

Demnach ist die Verwendung des Arsanoxidligenanden der des Aminoxids vorzuziehen. Desweiteren neigen Molybdän-Katalysatoren weniger zur H_2O_2 -Spaltung und werden besser in die organische Phase überführt als die jeweiligen Wolframkomplexe. Im Vergleich der Komplex-Typen sind die Mimoun-Komplexe den Oxochloriden $[\text{M}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ in beiden Belangen überlegen, so daß insgesamt $[\text{MoO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ als bester Katalysator aus diesen Versuchen hervorgeht.

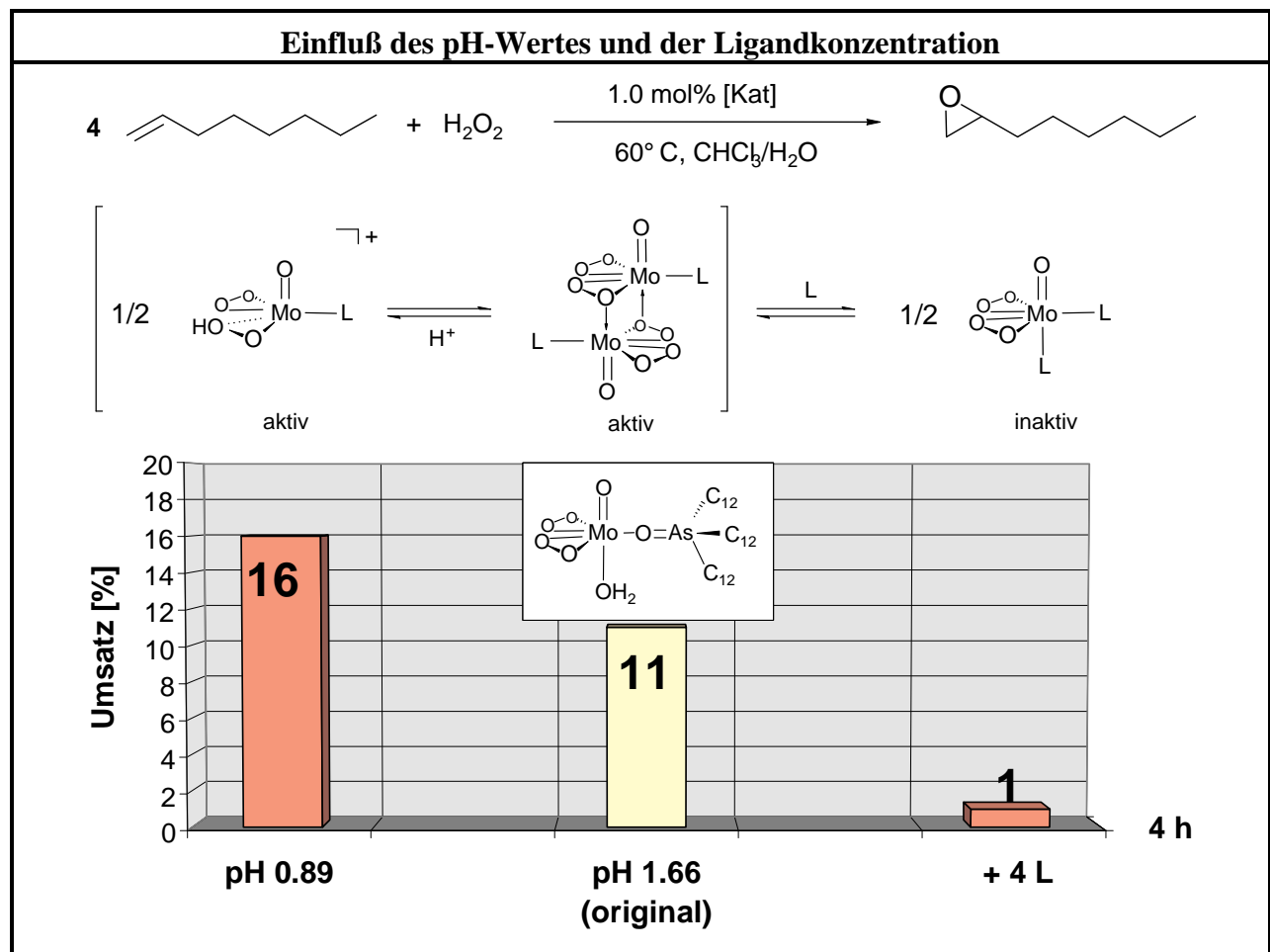
Durch den Einsatz nucleophilerer Olefine als 1-Octen, wie z. B. Cycloocten, ist es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidation so stark zu erhöhen, daß die unerwünschte Nebenreaktion der Spaltung von H_2O_2 in Sauerstoff und Wasser erheblich zurückgedrängt wird. Die H_2O_2 -Selektivität von Wolfram-Katalysatoren läßt sich so um ein Vielfaches steigern.



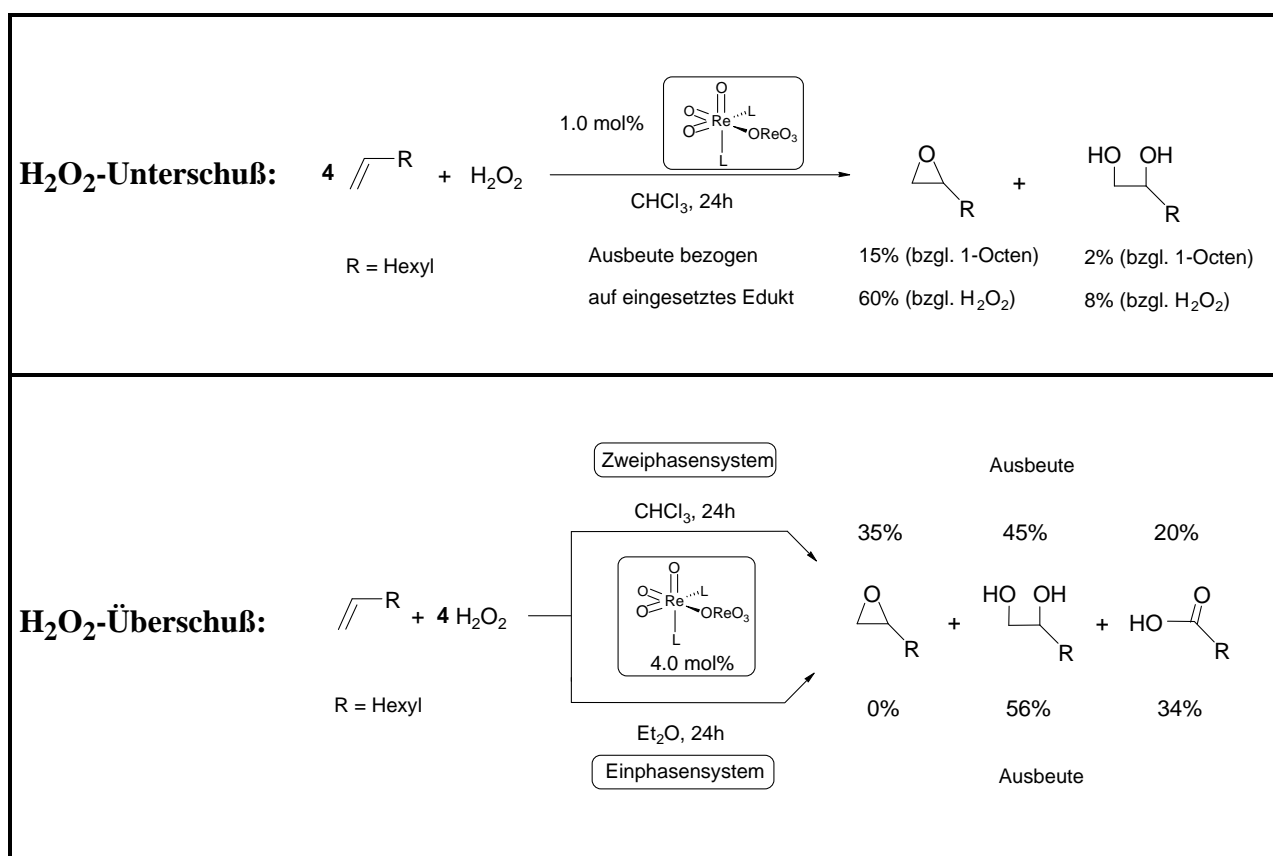
Versuche: I-4.2. + I-5.2.1.2.2. + I-5.2.2.1.

Für die entsprechenden Molybdänkomplexe ist die H_2O_2 -Selektivität generell höher, so daß der Trend nicht so gut erkennbar ist.

Mit wachsender **Tensidkonzentration** wird die Bildung des katalytisch inaktiven Komplexes $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_2]$ begünstigt, wodurch die Epoxidation gehemmt wird. Positiv wirkt sich dagegen eine Erhöhung der **Protonenkonzentration** durch Zugabe von Schwefelsäure auf die Katalysatoraktivität aus. Die Protonierung der $(\eta^2\text{-O}_2)$ -Funktion des Metallkomplexes verstärkt die Elektrophilie des Peroxosauerstoffs und erleichtert so den Sauerstofftransfer auf das Olefin.

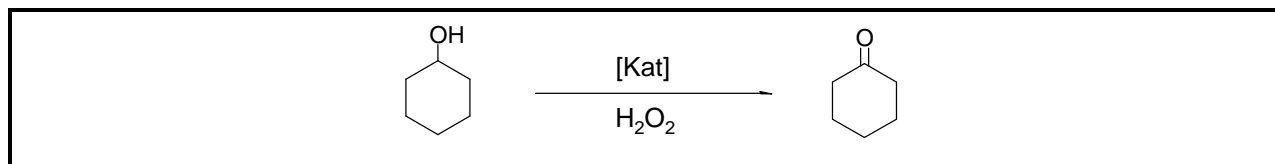


Durch die Reaktionsführung im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ und das Arbeiten mit einem Unterschuß an H_2O_2 gelingt es, das große Oxidationspotential des Katalysators $[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ auch für die selektive Epoxidation von Olefinen nutzbar zu machen. Wie das folgende Schema verdeutlicht, steigt mit wachsender Wasserstoffperoxidkonzentration der Anteil der Epoxidhydrolyse und der oxidativen Spaltung des Olefins an der Gesamtreaktion. Dieser Trend verstärkt sich noch, wenn die Reaktion in homogener Phase durchgeführt wird.



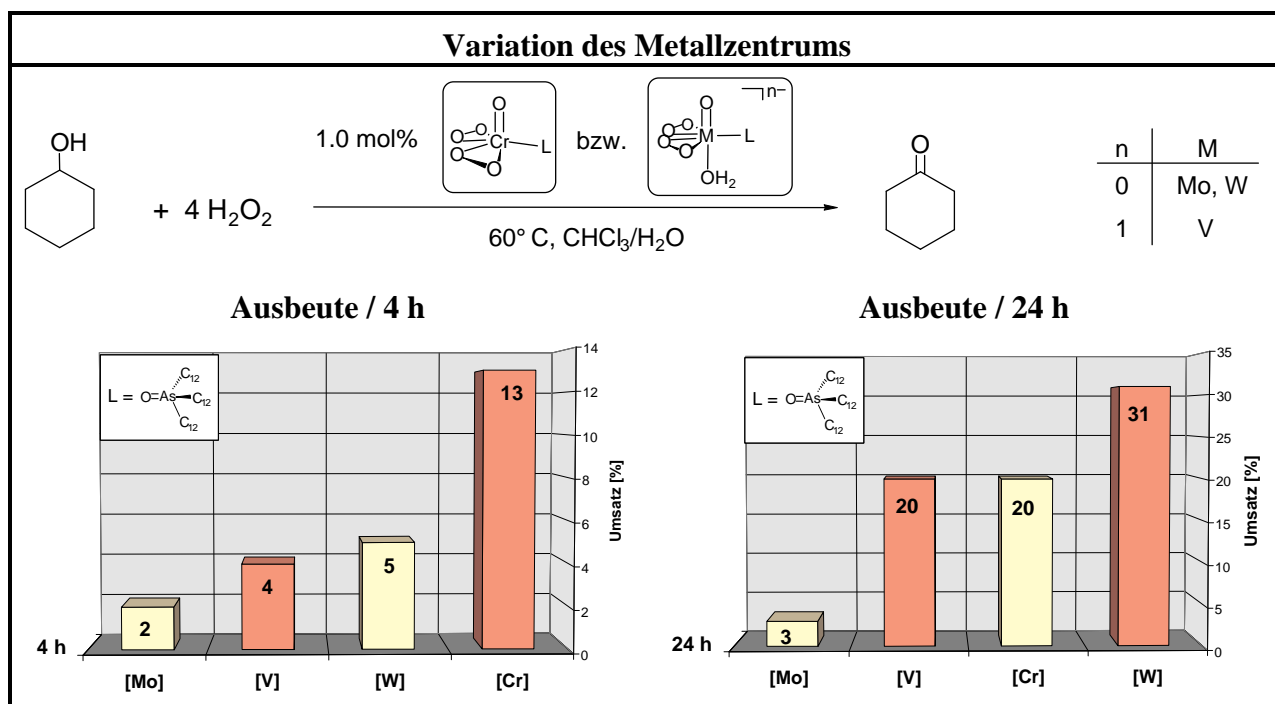
Versuche: I-5.3.1. + I-5.3.2.

2. Oxidation sekundärer Alkohole

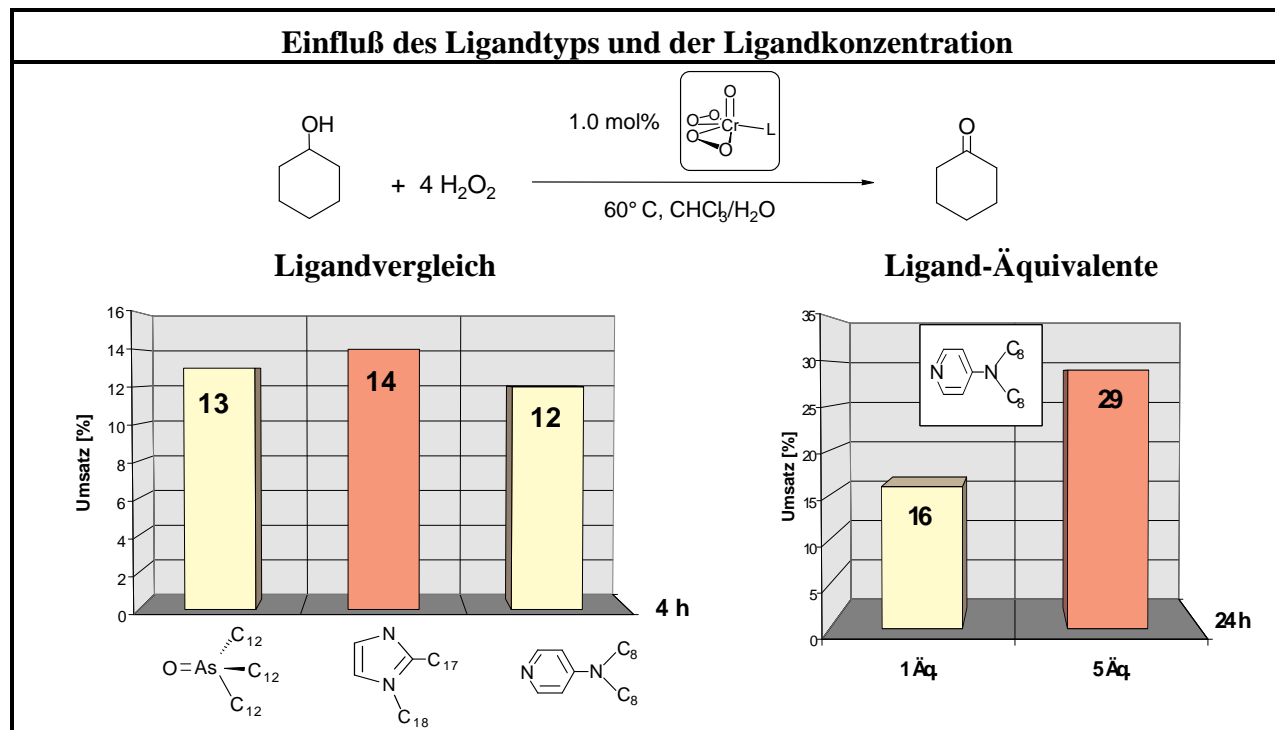


Im Zuge dieser Arbeit gelang es zum ersten Mal, neutrale Mimoun-Komplexe für die katalytische Alkoholorxidation im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ zu gewinnen. Die Produktselektivität der Oxidation liegt immer über 97 %, allerdings sind die moderaten Ausbeuten nicht mit denen der Epoxidationskatalyse vergleichbar.

Bei der **Variation des Metallzentrums** des d^0 -Oxidiperoxokomplexes (V, Cr, Mo, W) zeigt sich, daß der Chrom-Katalysator über die höchste Aktivität verfügt. Seine Instabilität und Tendenz zur Metall-katalysierten H_2O_2 -Zersetzung führen jedoch zu einem frühen Ende der Katalyse. Die beste Produktausbeute wird deshalb mit dem Mimoun-Komplex des Wolframs erzielt. Mit Molybdän als Zentralatom sinkt die Aktivität des Katalysators deutlich und der Umsatz der Katalyse wird vernachlässigbar gering.

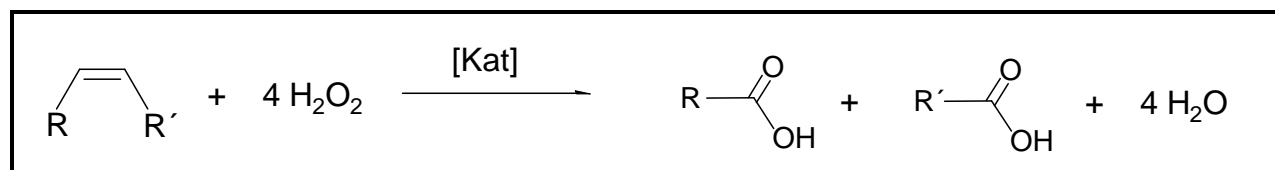


Unter den verschiedenen **Trialkylelementoxiden** (N, P, As, Sb), die in der Katalyse als Tensidliganden getestet wurden, fällt die Wahl auf das Arsanoxid $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$. Ähnlich gute Ergebnisse in der Alkoholorxidation lassen sich auch durch die Verwendung alkylierter **Imidazole** oder N-alkylierter **Aminopyridine** erzielen. Im Gegensatz zur Olefinepoxidation wird bei der Oxidation sekundärer Alkohole die Aktivität des Katalysators gesteigert, wenn die **Ligandkonzentration** erhöht wird. Die Koordination eines zweiten Liganden am Metallzentrum vermindert dessen Lewis-Acidität und erhöht die Nucleophilie des Peroxosauerstoffatoms.



Versuche: J-3. + J-4.

3. Oxidative Spaltung von Olefinen



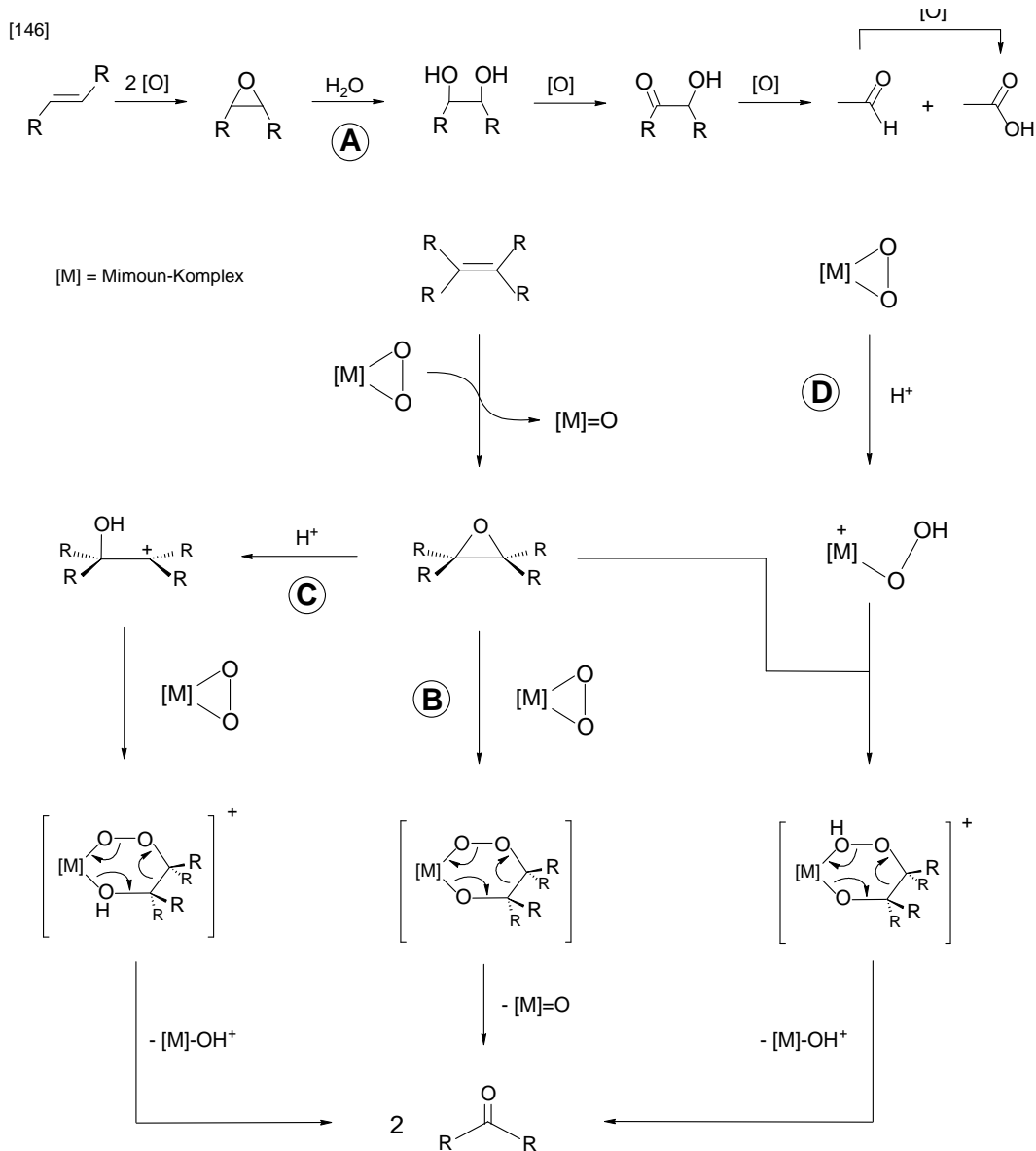
Die oxidative Spaltung von Olefinen mittels H_2O_2 und Mimoun-Katalysatoren ist im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ lediglich durch Zugabe einer Protonensäure (Schwefelsäure) zu bewerkstelligen. Vermutlich setzt erst ab einem pH-Wert von -0.40 die Hydrolyse der im ersten Reaktionsschritt gebildeten Epoxide ein. Die so entstandenen Diole können dann oxidativ in die jeweiligen Carbonsäuren gespalten werden (Weg **A**).

Noch nicht restlos geklärt werden konnte die Frage, ob nicht ein zweiter Pfad der oxidativen Spaltung existiert, bei dem protonenkatalysiert 1,3-Dipole entstehen, die über einen Peroxometallacyclus und dessen Zerfall in zwei Carbonylverbindungen abreagieren (Weg **C** und **D**).

Bei der wasserfreien, stöchiometrischen Reaktion von Tetramethylethen mit Mimoun-Komplexen lassen sich Spaltungsprodukte nachweisen. Desweiteren finden sich ^{13}C -NMR-spektroskopische Hinweise auf einen Peroxometallacyclus, so daß die Spaltung nach Weg **B** verlaufen könnte.

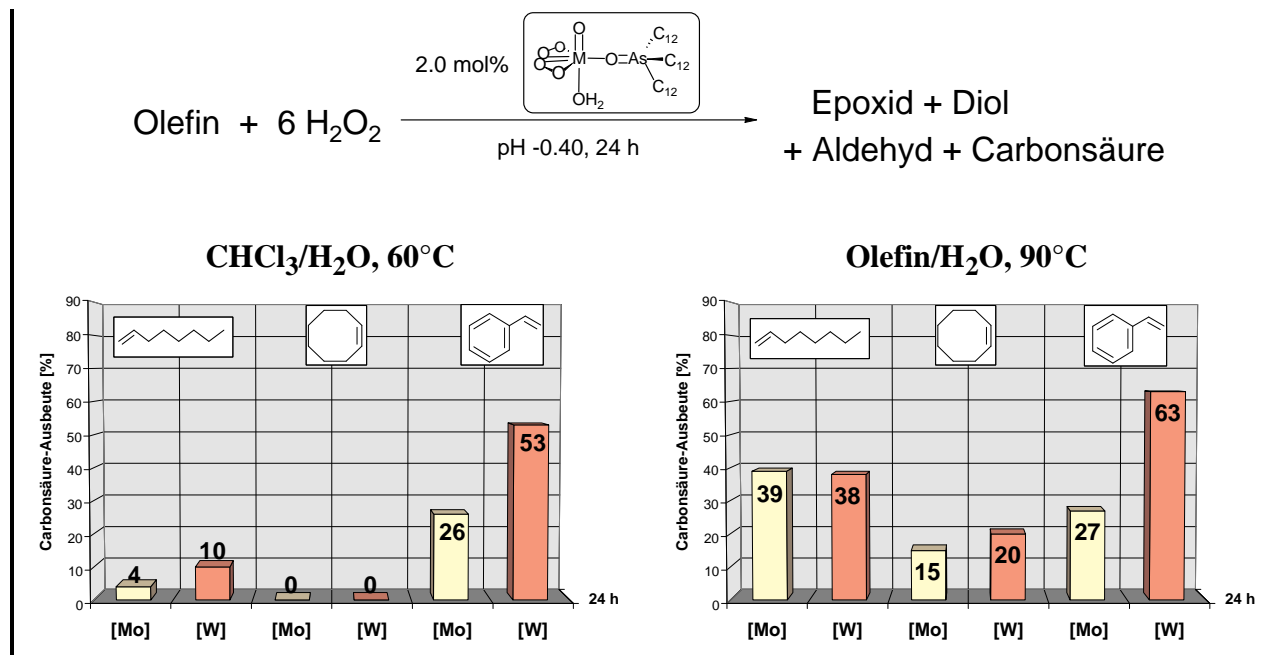
Olefinspaltung durch Mimoun-Komplexe

--



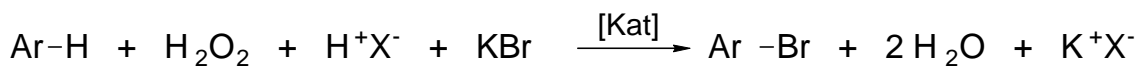
Aufgrund seines größeren Potentials in der Alkoholorxidation vermag der Wolframkomplex $[WO(\eta^2-O_2)_2(H_2O)(OAs^nDodec_3)]$ Olefine leichter zu spalten und höhere Ausbeuten an Carbonsäuren zu produzieren als sein Molybdän-Analogon. Der Produktanteil der Carbonsäure kann gesteigert werden, wenn man auf zusätzliche organische Lösungsmittel, wie Chloroform, verzichtet und die Reaktionstemperatur auf $90^\circ C$ erhöht. In diesem Fall ist es sogar möglich, das schwer zu spaltende Cycloocten in Korksäure zu überführen.

Oxidative Olefinspaltung mittels Mimoun-Katalysatoren



Versuche: K-2. + K-3. + K-5.

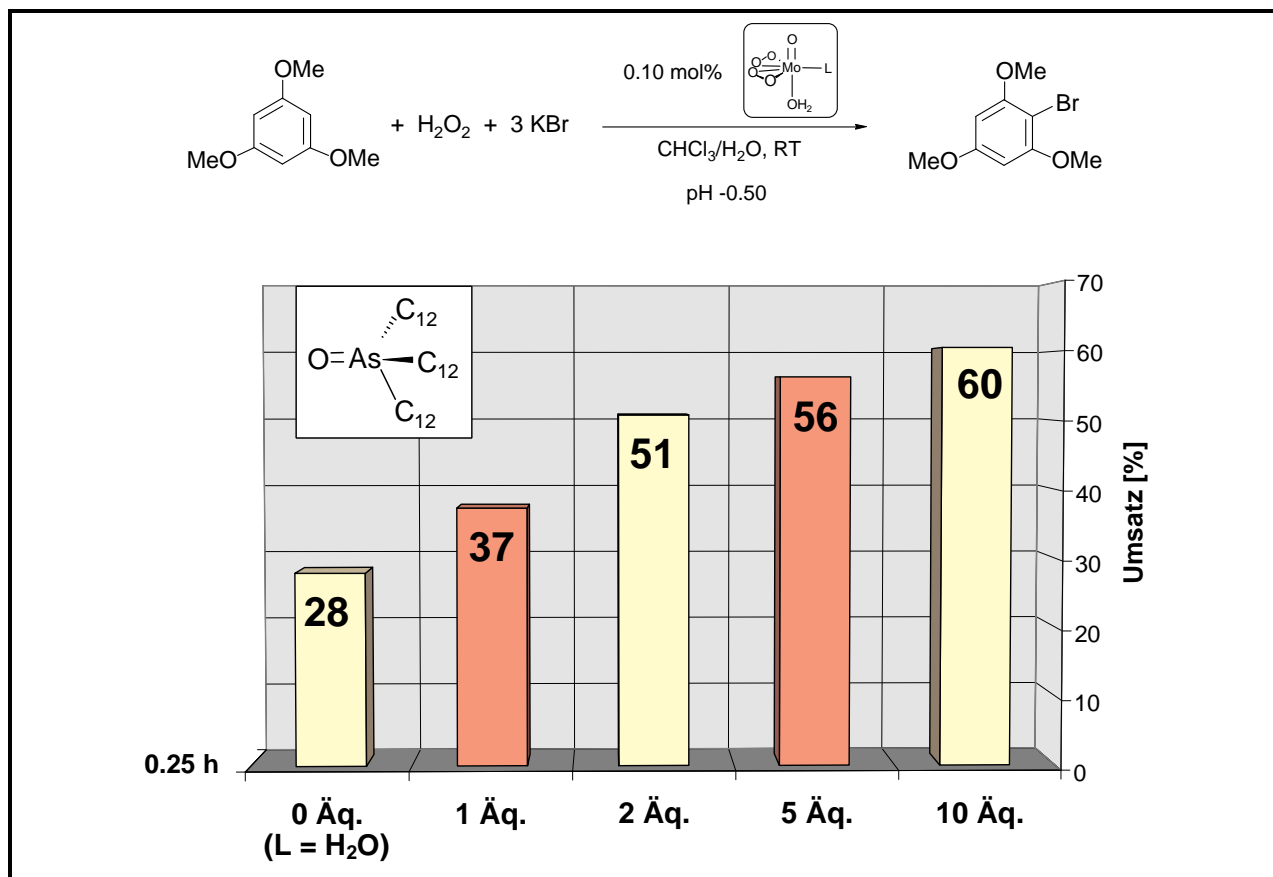
4. Bromperoxidation von 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB)



Die entscheidende Rolle der d⁰-Metall-katalysierten Bromperoxidation im Zweiphasensystem CHCl₃/H₂O kommt der Protonenkonzentration der wässrigen Phase zu. Durch einen pH-Sprung

wächst die TON des Katalysators $[\text{WO}(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ durch diese Maßnahme von 3 h^{-1} auf 3720 h^{-1} an.

Ganz im Gegensatz zur Olefinepoxidation nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Anzahl an Ligand-Äquivalenten zu, wobei sich der Schritt von einem Äquivalent Tensid zu zweien am deutlichsten auf das Katalyseergebnis auswirkt.

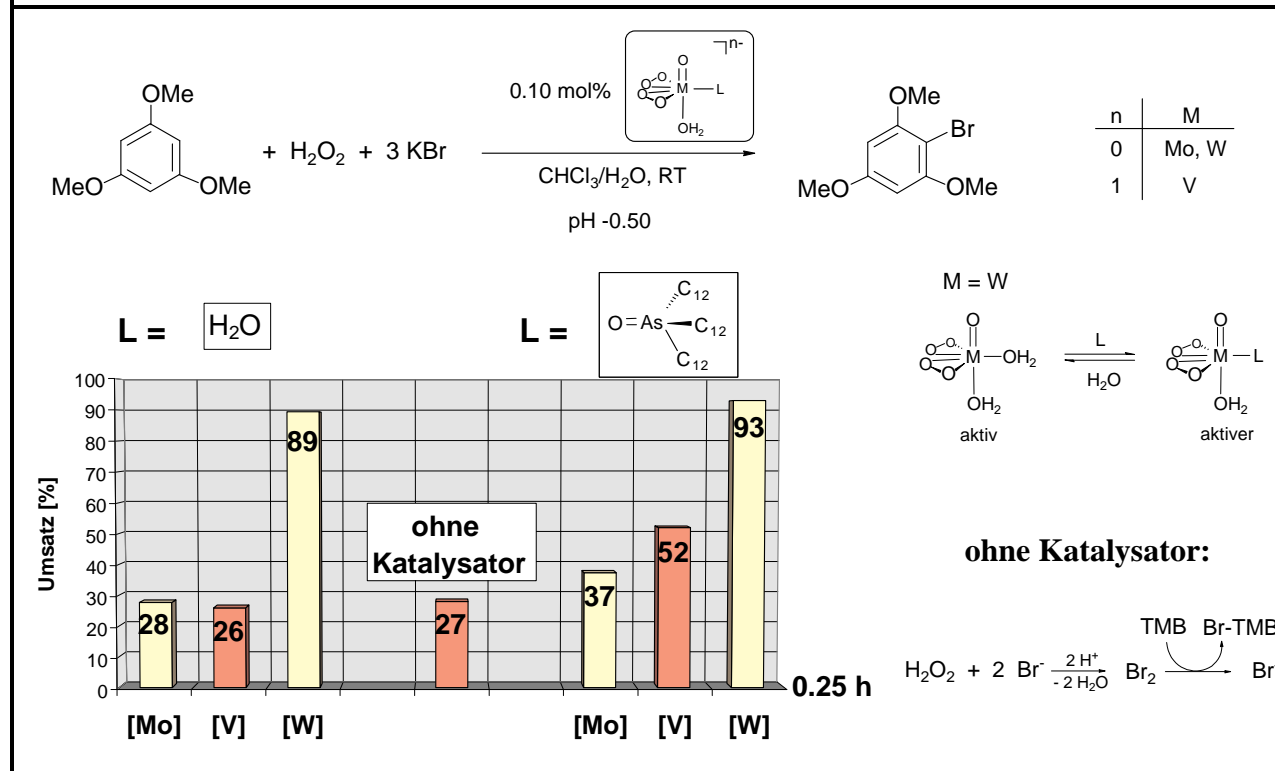


Versuch: L-3.3.

Unter den stark sauren Bedingungen wird TMB auch in Abwesenheit eines Metall-Katalysators in beträchtlichem Umfang bromiert. Grund hierfür ist die protonenunterstützte Bromidoxidation durch H_2O_2 , die bei höheren pH-Werten ($\text{pH} > 1$) vernachlässigt werden kann.

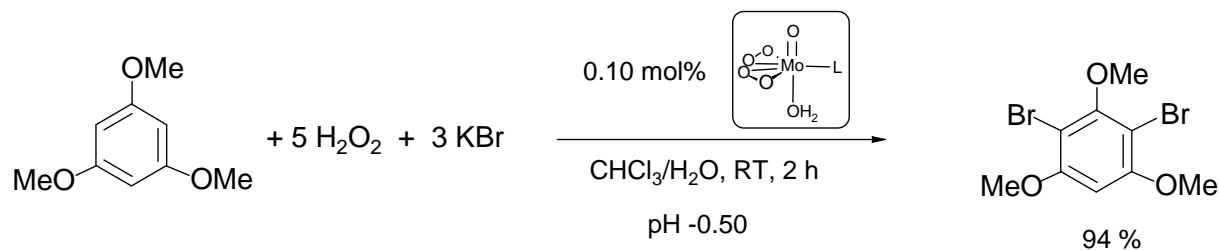
Beim Vergleich der drei **Metallzentren** V(V), Mo(VI) und W(VI) in Komplexen des Typs $[\text{MO}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]^{n-}$ ($n = 0$: M = Mo, W; $n = 1$: M = V) geht Wolfram mit großem Abstand als aktivstes Metall hervor. Seine Aktivität ist mehr als doppelt so hoch wie die der beiden anderen Metalle. Das ist überraschend, da die Natur Vanadium als das Metall der Wahl in Bromperoxidasen verwendet. Im Falle des Wolframs bleibt die Aktivität sogar bei Verzicht auf den Tensidliganden weitestgehend erhalten.

Variation des Metallzentrums



Versuche: L-1.4. + L-3.4.

Die Produktselektivität der Katalyse wird durch die H_2O_2 -Konzentration gesteuert. Beträgt das Substrat : H_2O_2 -Verhältnis eins zu eins oder weniger, wird kein anderes Produkt als 2,4,6-Trimethoxybrombenzol (Br-TMB) beobachtet. Durch Zugabe weiterer Äquivalente Wasserstoffperoxid, wird das Substrat zweifach bromiert. Durch Wahl der H_2O_2 -Äquivalente ist man deshalb in der Lage, am Substrat gezielt ein oder zwei Bromatome einzuführen.



Versuch: L-3.5.

Die hohe Bromperoxidase-Aktivität der Wolframkomplexe ist überragend und übertrifft die Aktivität ähnlicher literaturbekannter Systeme.

VI. Experimenteller Teil

A. Allgemeine Arbeitstechnik

Bei der Synthese luft- bzw. hydrolyseempfindlicher Substanzen wurden alle Arbeitsschritte in heiß zusammengesetzten und in Ölpumpenvakuum abgekühlten Glasapparaturen unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff (Trocknung mit P_4O_{10} -Granulat) durchgeführt.

Die Einwaage und Probenvorbereitung für die Spektroskopie solcher Substanzen erfolgte in einer Glovebox (Typ MB 150 BG-1, Fa. Braun) in nachgereinigter Stickstoffatmosphäre.

Alle Arbeiten mit konzentrierter Flußsäure wurden in Polyethylen- bzw. Teflongefäßen durchgeführt.

Die Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Schutzgasatmosphäre gereinigt, getrocknet und teilweise über aktiviertem Molekularsieb (Fluka 3 bzw. 4 Å) aufbewahrt.

Zur chromatographischen Trennung und Reinigung wurde als stationäre Phase ausschließlich das Silicagel 60 (63-200 μm) der Firma Merck verwendet (Säulenhöhe: 20 cm, Säulendurchmesser 2-3 cm). Lösungsmittel wurden im Ölpumpenvakuum (10^{-2} bar) bzw. Hochvakuum (10^{-4} - 10^{-6} bar) entfernt.

B. Spektroskopische Methoden

Die **Kernresonanzspektren** wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

Bruker AC 200: ^1H (200.1 MHz), ^{13}C (50.3 MHz)

Bruker AMX 400: ^1H (400.1 MHz), ^{13}C (100.6 MHz)

Alle ^{13}C -NMR-Spektren sind Protonen-Breitband-entkoppelt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur (298 K) durchgeführt. Methylenresonanzen in den ^{13}C -NMR-Spektren sind durch DEPT-Messungen nachgewiesen. Die Angabe der Verschiebungen bezieht sich auf die δ -Skala mit TMS als internem Standard.

¹H-NMR: CDCl₃ (7.24 ppm), CD₃CN (1.93 ppm), D₂O (4.65 ppm), C₆D₅CD₃ (2.30 ppm, 7.19 ppm)
¹³C-NMR: CDCl₃ (77.0 ppm), CD₃CN (1.3 ppm, 117.7 ppm), C₆D₅CD₃ (20.4 ppm)
³¹P-NMR: 85%ige H₃PO₄ als externer Standard
¹⁹F-NMR: CFC₃ als externer Standard
⁵¹V-NMR: VOCl₃ als externer Standard

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartet, m = Multiplett, br = breites Signal.

Die NMR-spektroskopische quantitative Analyse der Produktverteilung der Katalyseexperimente wurde durch Zugabe eines internen Standards nach Beendigung der Reaktion gesichert. Als interner NMR-Standard diente 1,3- Bromnitrobenzol.

Die Geräte IFS 25 und IFS 88 der Firma Bruker dienen der Messung von **Infrarotspektren** unter Verwendung der Software „Spectrafile IR plus“ der Firma Heyden & Son GmbH gemessen.

Feststoffe wurden als Nujol-Verreibungsfilm zwischen KBr-Einkristallplatten oder als KBr-Preßling vermessen. Flüssigkeiten wurden ebenfalls als Film zwischen KBr-Einkristallplatten infrarotspektrometrisch untersucht. Die Lage der Absorptionsbanden wird in cm⁻¹ angegeben. Zur Bezeichnung von Form, Intensität und Charakterisierung der Absorptionsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet:

w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong, br = breites Signal, oop = „out of plane“-Schwingung aromatischer Ringe

v = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung.

Massenspektroskopische Untersuchungen (EI-MS) wurden an einem Varian CH7 Spektrometer (Elektronenenergie 70 eV) am Fachbereich Chemie der Universität Marburg durchgeführt. Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Das Isotopenmuster der angegebenen charakteristischen Signale steht jeweils in Einklang mit deren natürlicher Isotopenverteilung (Berechnung über das Simulationsprogramm PC8086 von Finnigan).

Die **Elementaranalysen** wurden im Mikroanalytischen Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg durch Verbrennungsanalyse (C, H, N, O) bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent. Die Metallkonzentration wäßriger Katalyselösungen wurde per Atomabsorptionsspektrometrie (As, Mo, Re, W) im Mikroanalytischen Labor des Fachbereichs Chemie bestimmt. Die Angaben erfolgen in Prozent und beziehen sich auf die eingesetzte Menge Metall. Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei 0.50 %.

Die **Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen** wurden mit der Büchi-B-540-Schmelzpunktbestimmungsapparatur ermittelt. Die Angaben erfolgen ohne Thermometerkorrektur.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden am Fachbereich Chemie der Universität Marburg mittels eines ENRAF-Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometers mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung durchgeführt, mit direkten Methoden (Programm SHELXS-86) gelöst und mit SHELXL-96 verfeinert.

Die **pH-Bestimmung** erfolgte mit dem pH-Meter CG 841 der Fa. Schott. In Diagrammen angegebene pH-Werte beziehen sich immer auf t=0. Da viele Messungen im stark sauren Bereich vorgenommen wurden, wurde die Exaktheit des pH-Meters in diesem Bereich durch Referenzmessungen geeichter HCl-Lösungen überprüft und bestätigt.

Die qualitative und quantitative Auswertung der überwiegenden Anzahl der Katalyseexperimente erfolgte durch **Kapillar-Gaschromatographie (KGC)**:

- Gerätetyp: HRGC 5300-Gaschromatograph der Firma Carlo Erba Instruments
 - Vorsäule: deactivated fused silica, 5 m \times 0.5 mm (innerer \varnothing), Fa. J&W Scientific
 - Analytische Säule: **Olefinepoxidation**: DB-5, 25 m \times 0.32 mm (innerer \varnothing) \times 0.52 μ m (Schichtdicke der stationären Phase DB-5), Fa. J & W Scientific
Alkoholoxidation und Bromperoxidation: Rtx-200, 30 m \times 0.53 mm (innerer \varnothing) \times 0.50 μ m (Schichtdicke der stationären Phase DB-5), Fa. Restek GmbH
 - Splitverhältnis: 1 : 20
 - Trägergas: N₂ (5.0)
 - Brenngas: synthetische Luft / H₂ (5.0)
 - Injektor (300°C): Glasinsert/deactivated fused silica-wool
 - Detektor (300°C): FID
 - Temperaturprogramm: (siehe nächste Seite!)
-

Epoxidation	Cycloocten 1-Octen	80°C isotherm 70°C isotherm
Alkoholoxidation	Cyclohexanol	70°C isotherm
Bromperoxidation	Trimethoxybenzol	180°C isotherm

In Vorversuchen wurden Edukte und Produkte durch Referenzproben qualitativ nachgewiesen (KGC) und die entstandenen Produkte zusätzlich durch NMR-Spektroskopie identifiziert. Alle GC-Analysen wurden mit Dibutylether als internem Standard (IST) durchgeführt. Ebenso wurden Eichkurven erstellt, wobei die Stoffmengenverhältnisse (Edukt/IST, Produkt/IST, Edukt/Produkt) gegen die entsprechenden Integrationsverhältnisse aufgetragen wurden. Die Berechnung von Umsatz, Ausbeute, Selektivität, Turnover-Number (TON) und Turnover-Frequency (TOF) gelingt anhand folgender Gleichungen:

$$n_E(t) = \frac{k \cdot A_E(t) \cdot n_{IST}}{A_{IST}} \quad n_P(t) = \frac{k \cdot A_P(t) \cdot n_{IST}}{A_{IST}}$$

$$\text{Umsatz} = \frac{n_E(t=0) - n_E(t)}{n_E(t=0)} \cdot 100\%$$

$$\text{Ausbeute} = \frac{n_P(t)}{n_E(t=0)} \cdot 100\%$$

$$\text{Selektivität} = \frac{\text{Ausbeute}}{\text{Umsatz}} \cdot 100\%$$

$$\text{TON} = \frac{n_P(t)}{n_{\text{Kat}}} \quad \text{TOF} = \frac{\text{TON}}{t}$$

k : Steigung der jeweiligen Eichgerade
 n_{IST} : Stoffmenge des internen Standards
 $n_E(t)$: Stoffmenge des Edukts zur Zeit t
 $n_P(t)$: Stoffmenge des Produkts zur Zeit t
 $A_E(t)$: Integral des Edukt-Signals
 $A_P(t)$: Integral des Produkt-Signals
 A_{IST} : Integral des IST-Signals

In dieser Arbeit wurde bei der Epoxidation, Alkoholoxidation und Bromperoxidation mittels der Methode des internen Standards die GC-Ausbeute an Produkt bestimmt. Dieser Wert ist in den Versuchsdiagrammen als Umsatz des Edukts notiert, sofern die Kontrolle des Eduktverbrauchs (über IST) eine Selektivität > 97 % ergab.

Der **Gehalt an H_2O_2** der Katalyselösungen wird durch cerimetrische Titration bestimmt. Dazu wird die wäßrige Phase der Katalyselösungen abgetrennt und mit H_2O in einem

Wasser verdünnt und im sauren Medium (Zugabe von 1 ml 1N H₂SO₄) mit einer 0.1 M Ce(SO₄)₂-Lösung gegen Ferroin als Indikator titriert. Der Umschlag erfolgt von rot nach blau. Der H₂O₂-Gehalt der Katalyselösung berechnet sich wie folgt:

$$n_t(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2 \, c(\text{Ce}^{\text{IV}}) \cdot V(\text{Ce}^{\text{IV}})$$

$n_t(\text{H}_2\text{O}_2)$: Stoffmenge H₂O₂ der Katalyselösung zur Zeit t

$V(\text{Ce}^{\text{IV}})$: Verbrauch der Maßlösung in ml

$c(\text{Ce}^{\text{IV}})$: Konzentration der Maßlösung in mmol/ml

Die **Menge an unproduktiv zersetztem H₂O₂**, die während der Katalyse verlorengeht, wird folgendermaßen errechnet:

$$n_t(\text{H}_2\text{O}_2\text{-zersetzt}) = n_{t=0}(\text{H}_2\text{O}_2) - [n_t(\text{H}_2\text{O}_2) + (n_t(\text{P}) \cdot f)]$$

$n_t(\text{H}_2\text{O}_2\text{-zersetzt})$: Unproduktiv zersetzte Stoffmenge H₂O₂ zur Zeit t

$n_{t=0}(\text{H}_2\text{O}_2)$: Eingesetzte Stoffmenge H₂O₂

$n_t(\text{H}_2\text{O}_2)$: Stoffmenge H₂O₂ der Katalyselösung zur Zeit t

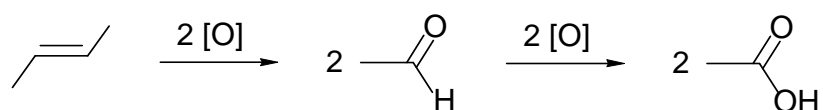
$n_t(\text{P})$: Stoffmenge Produkt zur Zeit t

f: Faktor berücksichtigt die Äquivalente H₂O₂, die zur Produktsynthese benötigt werden:

Epoxidation: $f = 1$

Oxidation sek. Alkohole: $f = 1$

1-Octen-Spaltung zur Carbonsäure: $f = 4$



Die **H₂O₂-Selektivität** einer Oxidationskatalyse bezüglich der Sauerstoffübertragung vom H₂O₂ auf das eingesetzte Substrat lässt sich demnach durch die nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$S_t(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n_t(\text{P}) \cdot f}{n_{t=0}(\text{H}_2\text{O}_2) - n_t(\text{H}_2\text{O}_2)} \cdot 100\%$$

$S_t(\text{H}_2\text{O}_2)$: Selektivität bezogen auf umgesetzttes H₂O₂ (H₂O₂-Selektivität)

$n_{t=0}(\text{H}_2\text{O}_2)$: Eingesetzte Stoffmenge H₂O₂

$n_t(\text{H}_2\text{O}_2)$: Stoffmenge H₂O₂ der Katalyselösung zur Zeit t

$n_t(\text{P})$: Stoffmenge Produkt zur Zeit t

f: Faktor berücksichtigt die Äquivalente H₂O₂, die zur Produktsynthese benötigt werden

D. Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Reagenzien waren, wenn nicht näher beschrieben, Handelsprodukte der Firmen Aldrich, Fluka, Alcros und Merck. Re_2O_7 war eine Universitätsspende der Fa. H.C. Starck Berlin. AsCl_3 wurde dankenswerterweise vom AK Lorberth zur Verfügung gestellt. Die anschließend aufgeführten Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

$[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{[11]}$ I	$\text{OAsOct}_3^{[173]}$
$[\text{W}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{[11]}$ II	$(\text{HO})\text{OAs}^n\text{Dodec}_2^{[56]}$
$\text{K}[\text{V}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{[158]}$ III	$(\text{HO})\text{OAs}^n\text{Hexadec}_2^{[56]}$
$[\text{Mo}(\text{O})_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{[62]}$ IV	$\text{As}^n\text{Dodec}_3^{[174]}$
$[\text{W}(\text{O})_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{[62]}$ V ,	$\text{Et}_2\text{NAsCl}_2^{[173]}$
$[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]^{[65]}$ VI	$\text{Sb}^n\text{Dodec}_3^{[172]}$
$[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]^{[65]}$ VII	$\text{ON}^n\text{Dodec}_3^{[44]}$
$[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]_x^{[65]}$	$\text{OP}^n\text{Dodec}_3^{[44]}$
$[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2]_x^{[65]}$	$\text{py-4-Noct}_2^{[171]}$
$[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{OAsPh}_3)_2]^{[74]}$	$4\text{-}^i\text{Nonyl-pyridin-N-oxid}^{[171]}$
	$3\text{-Methyl-5-Octyl-pyridin}^{[44]}$
	$1\text{-Octadecyl-2-heptadecyl-imidazol}^{[44]}$
	$\text{Adamantyl-adamantyliden}^{[179]}$
	$\text{Adamantyl-adamantylidenoxid}^{[177]}$
	$\text{Tetraphenylethylenoxid}^{[178]}$
	$\text{DPPM-Oxid}^{[176]}$

E. Ligandsynthese

1. Darstellung von OAsⁿDodec₃ L1

Zu einer Lösung von 15.74 g (27 mmol) AsⁿDodec₃ in 80 ml Diethylether werden bei 0°C 6.12 g H₂O₂ (30%ig, 54 mmol) zugetropft. Nach 30 Min. bei 0°C wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16 h gerührt. Anschließend wird die Lösung fünf mal mit je 50 ml H₂O gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ml Acetonitril bei 50°C gelöst. Nach Abkühlen auf 4°C fällt das Produkt nach 24 h als farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert wird.

Ausbeute: 14.34 g (89%),

farblose, amorphe Festsubstanz

Schmelzpunkt: 71 °C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

δ = 0.76 (t, 9 H, CH₃, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.05-1.30 (br, 54 H, CH₂(3-11)),
1.55 (m, 6 H, CH₂(2)), 1.80 (m, 6 H, OAs(CH₂(1))).

¹³C-NMR (50.5 MHz, CDCl₃):

δ = 14.70 (CH₃), 22.97, 23.27, 29.11, 29.64, 29.96 und 30.21 (CH₂(3-11)),
31.83 (CH₂(2)), 32.51 (CH₂(1)).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2913-2847 br, vs ν(C-H), 1472 s δ(C-H), 1463 m δ(C-H), 1373 w,
1173 w, 1114 w, 1056 w, 1015 w, 923 w, 866 s ν(As=O), 713 s, 671 w.

EI-MS:

m/z = 338 (C₂₄H₅₀⁺, 16%), 309 (C₂₂H₄₅⁺, 1%), 267 (C₁₉H₃₉⁺, 4%), 239 (C₁₇H₃₅⁺, 5%), 211 (C₁₅H₃₁⁺, 6%), 183 (C₁₃H₂₇⁺, 8%), 169 (C₁₂H₂₅⁺, 11%), 155 (C₁₁H₂₃⁺, 12%), 141 (C₁₀H₂₁⁺, 14%), 127 (C₉H₁₉⁺, 18%), 113 (C₈H₁₇⁺, 22%), 99 (C₇H₁₅⁺, 29%), 85 (C₆H₁₃⁺, 66%), 71 (C₅H₁₁⁺, 88%), 57 (C₄H₉⁺, 100%), 43 (C₃H₇⁺, 44%), 41 (C₃H₅⁺, 15%).

C₃₆H₇₅AsO (598.9):

ber. C 72.18 H 12.62

gef. C 72.38 H 12.33

2. Darstellung von OAsⁿHexadec₃ L2

Zu einer Lösung von 10.00 g (13 mmol) AsⁿHexadec₃ in 80 ml Diethylether werden bei 0°C 5.90 g H₂O₂ (30%ig, 52 mmol) zugetropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und sechs Stunden gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit H₂O (5 × 50 ml) gewaschen und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird bei 50°C in 50 ml Acetonitril gelöst. Nach 24 h bei 4°C fällt das Produkt als farbloser Niederschlag aus.

Ausbeute: 9.27 g (91%),

farbloser, amorpher Feststoff

Schmelzpunkt: 85 °C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

δ = 0.86 (t, 9 H, CH₃, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 1.05-1.30 (br, 78 H, CH₂(3-11)),
1.55 (br, 6 H, CH₂(2)), 1.88 (m, 6 H, OAs(CH₂(1)))

¹³C-NMR (50.5 MHz, CDCl₃):

δ = 14.5 (CH₃), 22.7, 23.1, 28.8 und 29.5-30.2 (CH₂(3-11)), 31.6 (CH₂(2)),
32.3 (CH₂(1)).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2913-2847 br, vs ν(C-H), 1471 s δ(C-H), 1463 m δ(C-H), 1375 w,
1171 w, 1114 w, 1015 w, 923 w, 864 s ν(As=O), 716 s, 670 w.

EI-MS:

m/z = 450 (C₃₂H₆₆⁺, 12%), 421 (C₃₀H₆₁⁺, 2%), 393 (C₂₈H₅₇⁺, 1%), 379
(C₂₇H₅₅⁺, 1%), 365 (C₂₆H₅₃⁺, 1%), 337 (C₂₄H₄₉⁺, 1%), 253 (C₁₈H₃₇⁺,
2%), 225 (C₁₆H₃₃⁺, 3%), 197 (C₁₄H₂₉⁺, 3%), 183 (C₁₃H₂₇⁺, 3%), 155
(C₁₁H₂₃⁺, 4%), 141 (C₁₀H₂₁⁺, 5%), 127 (C₉H₁₉⁺, 7%), 113 (C₈H₁₇⁺,
10%), 99 (C₇H₁₅⁺, 15%), 85 (C₆H₁₃⁺, 50%), 57 (C₄H₉⁺, 100%).

C₄₈H₉₉AsO (767.2):

ber. C 75.14 H 13.00

gef. C 76.00 H 13.09

3. Darstellung von OAsⁱPr₃ L3

7.50 g AsⁱPr₃ (36.7 mmol) werden in 150 ml Ether aufgenommen und bei 0°C tropfenweise

nach Erwärmen 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und das wasserlösliche Produkt dreimal mit je 20 ml H₂O ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen werden vereinigt und langsam am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man löst den Rückstand nochmals in 50 ml H₂O und dampft die Lösung im Vakuum bis zur Trockene ein. Der farblose Rückstand wird nun bei 100°C im Hochvakuum fraktionierend sublimiert (Vorfraktion 85°C/10⁻⁴ mbar; Produkt 100°C/10⁻⁴ mbar)

Ausbeute: 4.51 g (56%),

farbloser, kristalliner Feststoff

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

δ = 1.25 (d, 6 H, CH₃, ³J_{HH} = 7.3 Hz), 2.37 (m, 1 H, CH).

¹³C-NMR (50.5 MHz, CDCl₃):

δ = 17.2 (CH₃), 28.7 (CH).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2955-2868 br, vs ν(C-H), 1464 s δ(C-H), 1377 s, 1161 w, 1091 w, 1056 w, 929 w, 898 w, 875 s ν(As=O), 574 w.

C₉H₂₁AsO (215.9):

ber.	C 49.09	H 9.61
gef.	C 48.64	H 9.57

4. Darstellung von (HO)OAsⁱPr₂ L4

Unter Eisbadkühlung werden zu 50 ml einer 0.33 molaren Lösung von ⁱPrMgBr (16.71 mmol) in Diethylether 1.46 g Et₂NAsCl₂ (6.70 mmol), gelöst in 20 ml Et₂O, zugetropft. Die Lösung färbt sich rot-braun. Nach 18 h Refluxieren wird das nun trübe Reaktionsgemisch mit kaltgesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase wird die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 30 ml) gewaschen und danach mit 1.80 g H₂O₂ (30%ig, 15.88 mmol) versetzt. Die trübe Lösung klärt dabei auf. Nach 18 h Rühren bei 25°C wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand nochmals in 50 ml H₂O gelöst und wiederum eingeeengt. Im Vakuum wird anschließend bis zur Trockene eingedampft.

Ausbeute: 559 mg (43%),

farbloser, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200.1, CDCl_3):

$\delta = 1.47$ (d, 12 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 3.48 (m, 2 H, CH).

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 3500\text{-}3350$ br, s $\nu(\text{O-H})$, $2955\text{-}2854$ s $\nu(\text{C-H})$, 861 vs $\nu(\text{As=O})$,
 755 vs $\nu(\text{As-O})$.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AsO}_2$ (215.9)

5. Darstellung von $[\text{OSb}^n\text{Dodec}_3]_n$ L5

Bei 0°C tropft man zu 50 ml einer 0.30 molaren Lösung von $\text{Sb}^n\text{Dodec}_3$ (15.00 mmol) in Diethylether 5.50 g H_2O_2 (30%ig, 48.52 mmol). Die dunkelgraue, trübe Lösung klärt dabei auf. Nach 18 h Rühren bei 25°C wird eine Spatelspitze Braunstein in die Lösung gegeben, worauf eine Gasentwicklung einsetzt. Ist diese beendet, wird die Lösung über Celite filtriert, die organische Phase abgetrennt und im Vakuum bis zur Trockene eingedampft. Der farblose Rückstand wird in 50 ml Ether bei 40°C gelöst. Nach Abkühlen auf 4°C bildet sich ein Niederschlag, der nochmals aus 40 ml Ethanol umkristallisiert wird. Das Produkt fällt als farbloser, amorpher Pulver an, das im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 1.32 g (14%),

farbloser, amorpher Feststoff

Schmelzpunkt: 44°C

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.85$ (t, 9 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), $1.20\text{-}1.40$ (br, 54 H, $\text{CH}_2(3\text{-}11)$),
 1.77 (br, 6 H, $\text{CH}_2(2)$), 1.93 (br, 6 H, $\text{CH}_2(1)$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.76$ (CH_3), 23.34 , 30.03 (br) und 30.34 (br, $\text{CH}_2(2\text{-}11)$), 32.60 ($\text{CH}_2(1)$).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2955\text{-}2848$ br, vs $\nu(\text{C-H})$, 1467 s $\delta(\text{C-H})$, 1375 w, 1261 m, 1085 br, 865 w,
 793 m, 716 m und 673 s $\nu(\text{O-Sb-O})$.

EI-MS:

$m/z = 338$ ($C_{24}H_{50}^+$, 16%), 309 ($C_{22}H_{45}^+$, 1%), 267 ($C_{19}H_{39}^+$, 3%), 239 ($C_{17}H_{35}^+$, 4%), 211 ($C_{15}H_{31}^+$, 5%), 183 ($C_{13}H_{27}^+$, 7%), 169 ($C_{12}H_{25}^+$, 9%), 155 ($C_{11}H_{23}^+$, 11%), 141 ($C_{10}H_{21}^+$, 13%), 127 ($C_9H_{19}^+$, 16%), 113 ($C_8H_{17}^+$, 22%), 99 ($C_7H_{15}^+$, 34%), 85 ($C_6H_{13}^+$, 73%), 71 ($C_5H_{11}^+$, 93%), 57 ($C_4H_9^+$, 100%), 43 ($C_3H_7^+$, 47%), 41 ($C_3H_5^+$, 15%).

C₃₆H₇₅OSb (645.7):	ber.	C 66.96	H 11.70
	gef.	C 66.83	H 12.37

6. Darstellung von [OSbⁿHexadec₃]_n L6

Bei 0°C werden zu 50 ml einer 0.33 molaren Lösung von ⁿHexadecMgBr (16.71 mmol) in Diethylether 0.84 g SbCl₃ (3.69 mmol), gelöst in 20 ml Et₂O, zugetropft. Danach färbt sich die Lösung gelb-braun. Nach 18 h Refluxieren wird die trübe Lösung mit kaltgesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert. Im Vakuum werden die vereinigten organischen Extrakte zur Trockene eingedampft. Der grau-braune Rückstand wird abermals in 50 ml Ether gelöst und bei 0°C tropfenweise mit 1.80 g H₂O₂ (30%ig, 15.88 mmol) versetzt. Die trübe Lösung klärt dabei auf. Nach 18 h Rühren bei 25°C gibt man eine Spatelspitze Braunstein in die Lösung, worauf eine Gasentwicklung einsetzt. Ist diese beendet, wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert, die organische Phase abgetrennt und im Vakuum bis zur Trockene eingedampft. Der farblose Rückstand wird in 50 ml Ether bei 35°C gelöst. Der Niederschlag, der nach Abkühlen auf 4°C entsteht, wird abfiltriert und aus 40 ml Ethanol umkristallisiert. Die Trocknung der Substanz erfolgt im Hochvakuum.

Ausbeute: 1.18 g (42%),

farbloser, amorpher Feststoff

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.85$ (t, 9 H, CH₃, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz), 1.20-1.50 (br, 84 H, CH₂(2-15)),
1.87 (br, 6 H, CH₂(1)).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.1$ (CH₃), 22.7 und 29.3-30.0 (br, CH₂(2-15)), 31.9 (CH₂(1)).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2958\text{--}2845$ br, vs $\nu(\text{C-H})$, 1466 s $\delta(\text{C-H})$, 1376 w, 1259 m, 1085 br, m, 865 w, 791 m, 716 m und 673 s $\nu(\text{O-Sb-O})$.

C₄₈H₉₉OSb (766.3):	ber.	C 70.82	H 12.26
	gef.	C 70.36	H 12.32

F. Darstellung von Metallkomplexen des Typs $[\text{M}(\text{O})_2\text{X}_2\text{L}_2]$, $[\text{Re}_2\text{O}_7\text{L}_2]$ und $[\text{MnX}_2\text{L}_2]$; M = Mo, W; X = F, Cl

Die Darstellung der Difluorokomplexe verläuft in allen Fällen über den Einsatz der jeweiligen HF-sauren Stammlösung $[\text{M}(\text{O})_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (M = Mo, W).

Herstellung der wäßrigen Stammlösung $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{aq}}$ IV

14.39 g (0.10 mol) MoO_3 werden bei 25°C in 50 ml Flußsäure (40%) suspendiert und bis zum völligen Aufklaren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur gerührt (ca. 3d). Danach wird die Lösung mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und bei 5°C gelagert.

Konzentration **IV**: $c(\text{Mo}^{6+}) = 1.0$ mmol/ml

Herstellung der wäßrigen Stammlösung $[\text{W}(\text{O})_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{aq}}$ V

23.18 g (0.10 mol) WO_3 werden bei 25°C in 50 ml Flußsäure (40%) suspendiert und bis zum völligen Aufklaren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur gerührt (ca. 5d). Danach wird die Lösung mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und bei 5°C gelagert.

Konzentration **V**: $c(\text{W}^{6+}) = 1.0$ mmol/ml

1. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ K1

520 mg (1.80 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ [65] **VI** werden in 40 ml CHCl_3 gelöst und bei 25°C mit 2.16 g **L1** (3.60 mmol $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$) versetzt. Dabei färbt sich die klare Reaktionslösung

Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der dunkelblaue Rückstand 10 h bei 25°C im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 2.48 g (99%),

dunkelblaue, wachsartige Substanz

DTA (exotherm): 92 °C

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

δ = 0.83 (t, 18 H, CH₃, ³J_{HH} = 5.8 Hz), 1.10-1.50 (br, 108 H, CH₂(3-11)),
1.65-1.90 (br, 12 H, CH₂(2)), 2.55-2.95 (br, 12 H, CH₂(1)).

¹³C-NMR (50.5 MHz, CDCl₃):

δ = 13.9 (CH₃), 22.5, 23.0, 28.1 und 28.8-29.6 (br), 30.2 (CH₂(3-11)),
30.9 (CH₂(2)), 31.8 (CH₂(1)).

IR (Nujol):

$\tilde{\nu}$ = 2955-2840 br, vs ν(C-H), 1651 w, 1466 vs δ(C-H), 1377 s, 1190 w, 956 m
ν(Mo=O), 890 s ν_{as}(Mo=O), 797 s ν(As=O), 718 s, 666 s.

C₇₂H₁₅₀AsCl₂MoO₄ (1396.6): ber.	C 61.92	H 10.83
gef.	C 61.73	H 11.18

2. Darstellung von [W(O)₂Cl₂(OAsⁿDodec₃)₂] K₂

679 mg (1.80 mmol) [W(O)₂Cl₂(dme)]^[65] **VII** werden in 25 ml CHCl₃ gelöst und bei 25°C mit 2.16 g **L1** (3.60 mmol OAsⁿDodec₃) versetzt. Nach 16 h Rühren bei 25°C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand 10 h bei 25°C im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 2.64 g (99%),

farblose, wachsartige Substanz

Schmelzpunkt: 135 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

δ = 0.81 (t, 18 H, CH₃, ³J_{HH} = 5.6 Hz), 1.10-1.40 (br, 108 H, CH₂(3-11)),
1.91 (br 12 H CH₂(2)) 2.95 (br 12 H CH₂(1))

¹³C-NMR (50.5 MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.0$ (CH₃), 22.5, 22.9, 28.8, 28.8 und 29.2-29.6 (br, CH₂(3-11)), 30.2 (CH₂(2)), 31.8 (CH₂(1)).

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 2905\text{-}2848$ br, vs $\nu(\text{C-H})$, 1462 s $\delta(\text{C-H})$, 1402 w, 1377 s, 1301 w, 1258 w, 1060 br, m, 977 s $\nu(\text{W=O})$, 880 m $\nu(\text{As=O})$, 806 br, 714 m.

C₇₂H₁₅₀As₂Cl₂O₄W (1484.6)

3. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{F}_2(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ K3

Zu 1 ml **IV** (1.00 mmol [Mo(O)₂F₂(H₂O)₂]) gibt man 1.20 g OAsⁿDodec₃ (2.01mmol), gelöst in 25 ml CHCl₃. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei 25°C gerührt, die organische Phase abgetrennt und im Vakuum bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 2 × 3 ml kaltem Hexan gewaschen und im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 1.32 g (97 %),

farbloser Feststoff

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.83$ (t, 18 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.10-1.40 (br, 108 H, $\text{CH}_2(3-11)$), 1.65 (br, 12 H, $\text{CH}_2(2)$), 2.46 (br, 12 H, $\text{CH}_2(1)$).

¹³C-NMR (50.5 MHz, CDCl₃):

$\delta = 14.0$ (**C**H₃), 22.4, 22.6, 28.1 und 28.9-29.6 (br, **C**H₂(3-11)), 31.0 (**C**H₂(2)), 31.8 (**C**H₂(1)).

^{19}F -NMR (188.3 MHz, CDCl_3):

 $\delta = -78.9$ (Mo-F).

C₇₂H₁₅₀As₂F₂MoO₄ (1363.8):	ber.	C 63.41	H 11.09
	gef.	C 63.05	H 10.80

4. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{OP}^n\text{Oct}_3)_2]$ K4

290 mg (1.00 mmol) $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ [2] **VI** werden in 20 ml CHCl_3 gelöst und bei 25°C mit 773 mg OP^nOct_3 (2.00 mmol) versetzt. Nach 24 h Rühren hat sich die klare Reaktionslösung blau gefärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der verbliebene dunkelblaue Rückstand bei 25°C im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 992 mg (99%),

dunkelblaue, wachsartige Substanz

^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.81$ (t, 18 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz),
1.10-1.50 (br, 60 H, $\text{CH}_2(3-11)$), 1.55 (br, 12 H, $\text{CH}_2(2)$),
1.95 (br, 12 H, $\text{CH}_2(1)$).

^{13}C -NMR (50.5 MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.8$ (CH_3), 21.3 (d, $\text{CH}_2(3)$, $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz), 22.4 ($\text{CH}_2(7)$),
25.9 (d, $\text{CH}_2(1)$, $^1J_{\text{CP}} = 104.8$ Hz), 28.8 und 28.9 ($\text{CH}_2(5,6)$),
30.9 (d, $\text{CH}_2(2)$, $^2J_{\text{CP}} = 23.9$ Hz), 31.6 ($\text{CH}_2(4)$).

^{31}P -NMR (810 MHz, CDCl_3):

$\delta = 66.0$ (OP^nOct_3).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 2955\text{-}2845$ br, vs $\nu(\text{C-H})$, 1466 vs $\delta(\text{C-H})$, 1241 w, 1200 w,
1111 vs $\nu(\text{P=O})$, 940 s $\nu(\text{Mo=O})$, 901 vs $\nu_{\text{as}}(\text{Mo=O})$, 722 w.

$\text{C}_{48}\text{H}_{102}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{MoO}_4$ (972.1):	ber.	C 59.31	H 10.58
	gef.	C 59.05	H 10.40

5. Darstellung von $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{OP}^n\text{Oct}_3)_2]$ K5

377 mg (1.00 mmol) $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ **VII** werden in 20 ml CHCl_3 gelöst und bei 25°C mit 773 mg OP^nOct_3 (2.00 mmol) versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand bei 25°C im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3):

δ = 0.77 (t, 18 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ = 6.0 Hz), 1.10-1.40 (br, 108 H, CH_2 (3-11)),
1.52 (br, 12 H, CH_2 (2)), 1.87 (br, 12 H, CH_2 (1)).

^{13}C -NMR (50.5 MHz, CDCl_3):

δ = 13.7 (CH_3), 21.1 (d, CH_2 (3), $^3J_{\text{CP}}$ = 5.9 Hz), 22.3 (CH_2 (7)),
25.6 (d, CH_2 (1), $^1J_{\text{CP}}$ = 104.8 Hz), 28.7 und 28.8 (CH_2 (5,6)),
30.7 (d, CH_2 (2), $^2J_{\text{CP}}$ = 24.5 Hz), 31.5 (CH_2 (4)).

^{31}P -NMR (810 MHz, CDCl_3):

δ = 68.4 ($\text{OP}^{\text{n}}\text{Oct}_3$).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 2955-2826 br, vs $\nu(\text{C-H})$, 1466 s $\delta(\text{C-H})$, 1404 w, 1105 vs $\nu(\text{P=O})$,
951 s $\nu(\text{W=O})$, 909 vs $\nu_{\text{as}}(\text{W=O})$, 869 m, 729 m.

$\text{C}_{48}\text{H}_{102}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{W}$ (1060.0): ber. C 54.39 H 9.70
 gef. C 53.85 H 9.53

6. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{OAsPh}_3)_2]$ **K6**

In 30 ml CHCl_3 suspendiert man 200 mg $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]_x$ **VIII** (1.00 mmol) und gibt unter Rühren 645 mg OAsPh_3 (2.00 mmol) hinzu. Nach 24 h Rühren bei 25°C wird der entstandene hellblaue Niederschlag abfiltriert und zweimal mit je 20 ml CHCl_3 gewaschen. Anschließend werden letzte flüchtige Bestandteile im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 568 mg (86 %),

hellblauer Feststoff

^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3):

δ = 7.50-8.00 (m, 30 H, Ph- $\underline{\text{H}}$).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3):

δ = 125.0 (Ph- $\underline{\text{C}}$ (4)), 130.3 (Ph- $\underline{\text{C}}$ (3,5)), 132.1 (Ph- $\underline{\text{C}}$ (2,6)), 134.4 (Ph- $\underline{\text{C}}$ (1)).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3150 br, s $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1618 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$, 1578 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$, 1161 m, 1085 m, 958 m $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, 894 m $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}=\text{O})$, 867 s $\nu(\text{As}=\text{O})$, 741 s $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 690 m $\delta(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$.

EI-MS:

m/z = 321 (OAsPh_3^+ , 52%), 306 (AsPh_3^+ , 20%), 229 (AsPh_2^+ , 73%), 152 (AsPh^+ , 100%), 77 (Ph^+ , 27%).

C₃₆H₃₀As₂Cl₂MoO₄ (843.3):	ber.	C 51.27	H 3.59
	gef.	C 49.06	H 3.44

7. Darstellung von $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{OAsPh}_3)_2]$ **K7**

In 30 ml CHCl_3 suspendiert man 200 mg $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2]_x$ **IX** (0.70 mmol) und gibt unter Rühren 448 mg OAsPh_3 (1.40 mmol) hinzu. Die Suspension wird 24 h bei 50°C gerührt. Danach wird der farblose Niederschlag abfiltriert und mit CHCl_3 (2×20 ml) gewaschen. Anschließend werden letzte flüchtige Bestandteile im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 486 mg (89 %),

farbloser Feststoff

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl_3):

δ = 7.50-8.00 (m, 30 H, Ph-H).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl_3):

δ = 124.8 (Ph-C(4)), 130.1 (Ph-C(3,5)), 132.2 (Ph-C(2,6)), 134.0 (Ph-C(1)).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3197-3047 br, vs $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1542 br, s $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$, 1086 s, 974 m $\nu(\text{W}=\text{O})$, 814 m $\nu(\text{As}=\text{O})$, 744 s $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 687 s $\delta(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$.

EI-MS:

m/z = 321 (OAsPh_3^+ , 100%), 306 (AsPh_3^+ , 13%), 229 (AsPh_2^+ , 100%), 152 (AsPh^+ , 53%), 77 (Ph^+ , 13%).

Niederschlag abfiltriert und mit CHCl_3 (4×20 ml) gewaschen. Die Trocknung des Produktes erfolgt im Hochvakuum.

Ausbeute: 763 mg (85 %),

farbloser Feststoff

^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 7.40\text{--}7.80$ (m, 24 H, Ph-H(2,3,5,6)), 7.80 (dd, 6 H, Ph-H(4)),
 $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz).

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund der geringen Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3182\text{--}3121$ br, vs $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1625 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$, 1577 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$, 1086 s,
966 m $\nu(\text{W}=\text{O})$, 849 s $\nu(\text{As}=\text{O})$, 741 s $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 724 m $\delta(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$,
609 s $\nu(\text{W-F})$, 570 m.

EI-MS:

$m/z = 321$ (OAsPh_3^+ , 18%), 267 ($\text{F}_2\text{AsPh}_2^+$, 1%), 248 (FAsPh_2^+ , 25%),
229 (AsPh_2^+ , 9%), 171 (FAsPh^+ , 7%), 154 (H_2AsPh^+ , 100%), 77 (Ph^+ , 18%).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{F}_2\text{O}_4\text{W}$ (898.3): ber. C 41.13 H 3.27
 gef. C 41.62 H 3.30

10. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{dppm-Oxid})]$ **K10**

In 10 ml CHCl_3 suspendiert man 100 mg $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2]_x$ **VIII** (0.50 mmol) und tropft unter Rühren 217 mg DPPM-Oxid (0.52 mmol), gelöst in 10 ml CHCl_3 , zu. Die Suspension wird 24 h bei 25°C gerührt. Danach wird der farblose Niederschlag abfiltriert und mit CHCl_3 (2×20 ml) gewaschen. Anschließend werden letzte flüchtige Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Unter Licht- und Feuchtigkeitseinfluß zersetzt sich das Produkt, was an seiner Blaufärbung erkennbar ist.

Ausbeute: 486 mg (93 %),

farbloser Feststoff

^1H -NMR (200.1 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Sulfolan} = 3 : 1$):

^{13}C -NMR (50.3 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Sulfolan} = 3 : 1$):

$\delta = 33.6$ ($\underline{\text{CH}_2}$), 125.7 ($\text{Ph}-\underline{\text{C}}(4)$), 128.0 ($\text{Ph}-\underline{\text{C}}(3,5)$),
 128.9 ($\text{Ph}-\underline{\text{C}}(1)$, $^1J_{\text{CP}} = 167.7$ Hz), 132.4 ($\text{Ph}-\underline{\text{C}}(2,6)$).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Sulfolan} = 3 : 1$):

$\delta = 40.4$ ($(\text{Ph}_2\underline{\text{P}}(\text{O}))_2\text{CH}_2$).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3058$ m $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$, 3006 m $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$, 2940 m $\nu(\text{C}-\text{H})$, 2892 m $\nu(\text{C}-\text{H})$,
 1589 m $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$, 1484 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$, 1439 s $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$, 1347 m,
 1156 vs $\nu(\text{P}=\text{O})$, 949 s $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, 910 s $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}=\text{O})$, 784 s, 746 s $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$,
 691 s $\delta(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$, 570 m, 514 s.

EI-MS:

$m/z = 416$ (DPPM-Oxid^+ , 5%), 339 ($\text{DPPM-Oxid}^+-\text{Ph}$, 15%),
 291 ($\text{DPPM-Oxid}^+-\text{OPPh}$, 12%), 201 ($\text{DPPM-Oxid}^+-\text{OPPh}-\text{CH}_2$, 34%),
 121 (PhPCH^+ , 28 %), 77 (Ph^+ , 17%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{MoO}_4\text{P}_2$ (615.1): ber. C 48.81 H 3.60
 gef. C 47.53 H 3.42

11. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{F}_2(\text{dppm-Oxid})]$ K11

Zu 1 ml **IV** (1.00 mmol $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$) gibt man 430 mg DPPM-Oxid (1.05 mmol), gelöst in 25 ml Chloroform. Nach kurzer Zeit bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach 2 h Rühren bei 25°C abfiltriert und mit CHCl_3 (4×20 ml) und Hexan (2×10 ml) gewaschen wird. Die Trocknung des Produkts erfolgt im Hochvakuum.

Ausbeute: 557 mg (96 %),

farbloser Feststoff

^1H -NMR (200.1 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Sulfolan} = 3 : 1$):

$\delta = 3.59$ (t, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}$, $^3J_{\text{HP}} = 13.0$), 7.02 - 7.38 (br, 20 H, $\text{Ph}-\underline{\text{H}}$).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Sulfolan} = 3 : 1$):

$\delta = 126.4$ ($\text{Ph}-\underline{\text{C}}(4)$), 128.7 ($\text{Ph}-\underline{\text{C}}(3,5)$), 128.8 ($\text{Ph}-\underline{\text{C}}(1)$, $^1J_{\text{CP}} = 144.7$ Hz),
 132.1 ($\text{Ph}-\underline{\text{C}}(2,6)$).

Aufgrund der geringen Löslichkeit war es nicht möglich, die chemische Verschiebung des Methylsignals zu erhalten.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Sulfolan} = 3 : 1$):

$$\delta = 38.6 ((\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}))_2\text{CH}_2).$$

^{19}F -NMR (188.3 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{Sulfolan} = 3 : 1$):

$$\delta = -53.0 (\text{Mo-F}).$$

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3058$ br, s $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 2959 m $\nu(\text{C-H})$, 2908 m $\nu(\text{C-H})$, 1589 m $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1484 m $\nu(\text{C=C}_{\text{ar}})$, 1439 s $\nu(\text{C=C}_{\text{ar}})$, 1359 m, 1156 vs $\nu(\text{P=O})$, 956 s $\nu(\text{Mo=O})$, 921 s $\nu_{\text{as}}(\text{Mo=O})$, 789 s, 742 s $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 696 s $\delta(\text{C=C}_{\text{ar}})$, 590 s $\nu(\text{Mo-F})$, 570 m, 515 s.

EI-MS:

$m/z = 416$ (DPPM-Oxid⁺, 3%), 339 (DPPM-Oxid⁺-Ph, 7%),
291 (DPPM-Oxid⁺-OPPh, 8%), 215 (DPPM-Oxid⁺-OPPh₂, 12%),
201 (DPPM-Oxid⁺-OPPh -CH₂, 20%), 121 (PhPCH⁺, 20 %), 77 (Ph⁺, 12%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{MoO}_4\text{P}_2$ (580.1):	ber.	C 51.56	H 3.81
	gef.	C 51.09	H 3.51

12. Darstellung von $[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ **K12**

599 mg $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ (1.00 mmol) werden in 10 ml CHCl_3 gelöst und mit 242 mg Re_2O_7 (0.50 mmol) versetzt. Die Mischung wird bei 25°C gerührt, bis alle Bestandteile in Lösung gegangen sind. Nach 24 h wird die gelbe, klare Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingedampft, wobei ein blaßgelbes Harz zurückbleibt.

Ausbeute: 841 mg (100 %),

blaßgelbes Harz

^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.82$ (t, 18 H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$), 1.10-1.50 (br, 108 H, $\text{CH}_2(3-11)$),
1.66 (br, 12H, $\text{CH}_2(2)$), 2.32 (br, 12H, $\text{CH}_2(1)$).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3):

$\delta = 14.0$ ($\underline{\text{CH}_3}$), 22.0, 22.6, 28.0, 28.9 und 29.2-29.6 (br, $\underline{\text{CH}_2(3-11)}$),
30.7 ($\underline{\text{CH}_2(2)}$), 31.8 ($\underline{\text{CH}_2(1)}$).

$\text{C}_{72}\text{H}_{150}\text{As}_2\text{O}_9\text{Re}_2$ (1682.2): ber. C 51.41 H 8.99
 gef. C 51.19 H 8.68

13. Darstellung von $[\text{MnCl}_2((\text{HO})\text{OAs}^i\text{Pr}_2)_2]$ K13

100 mg $\text{MnCl}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ (0.50 mmol) werden in 10 ml H_2O gelöst und mit 203 mg $(\text{HO})\text{OAs}^i\text{Pr}_2$ (1.00 mmol) versetzt. Man läßt die Lösung 12 h bei 50°C rühren, wobei eine Grünfärbung der Lösung eintritt. Danach wird das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockene eingedampft, der dunkelgrüne Rückstand in der Siedehitze in Aceton gelöst und bei 25°C auskristallisiert.

Ausbeute: 226 mg (88 %),

dunkelgrüne Kristalle

IR (Nujol):

$\tilde{\nu} = 3500\text{-}3350$ br, m $\nu(\text{O-H})$, 3058 br $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 2986-2895 br, m $\nu(\text{C-H})$,
1246 s, 1143 m, 1031 s, 836 vs $\nu(\text{As=O})$, 752 s $\nu(\text{As-O})$, 594 w, 565 w.

EI-MS: L = $(\text{HO})\text{OAs}^i\text{Pr}_2$

m/z = 195 (L^+ , 1%), 161 (As^iPr_2^+ , 1%), 152 ($\text{L}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$, 3%),
118 (As^iPr^+ , 8%), 43 ($^i\text{Pr}^+$, 100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{MnO}_4$ (514.0): ber. C 28.04 H 5.88 Mn 10.60 Cl 13.79
 gef. C 26.80 H 5.58 Mn 10.42 Cl 13.46

G. Darstellung von Metallkomplexen des Typs
 $[M(O)(\eta^2-O_2)X_2L_2]$; M = Mo, W; X = F, Cl

1. Darstellung von $[W(O)(\eta^2-O_2)Cl_2(bipy)]$ K14

144 mg $[W(O)_2Cl_2]_x$ **IX** (0.50 mmol) werden in 15 ml THF suspendiert und die Lösung mit 80 mg (0.52 mmol) 2,2'-Bipy versetzt. Danach wird 12 h bei 40°C gerührt, wobei sich die Suspension weiß färbt. Man läßt die Suspension auf Raumtemperatur abkühlen und tropft langsam unter Rühren 225 mg 30%iges H_2O_2 hinzu. Danach wird die Lösung weitere 4 h bei 25°C gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit H_2O (2×10 ml), $CHCl_3$ (2×10 ml) und Hexan (2×10 ml) gewaschen und 4 h im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 422 mg (92 %),

farbloser Feststoff

1H -NMR (200.1 MHz, d^7 -DMF):

δ = 7.92 und 8.19 (br, 2 H, py-**H**(3)), 8.44 und 8.67 (br, 2 H, py-**H**(5)),
8.86 und 9.08 (br, 2 H, py-**H**(4)), 9.00 und 9.67 (br, 2 H, py-**H**(6)).

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **K14** war es nicht möglich, die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale zu erhalten.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3110-3037 br, m $\nu(C-H_{py})$, 1609 und 1600 vs $\nu(N=C_{py}, C=C_{py})$,
1570 und 1560 m $\nu(C=C_{py})$, 1496 und 1475 s $\nu(C=C_{py})$, 1433 s, 1319 s,
1045 m, 986 vs $\nu(W=O)$, 910 vs $\nu(O-O)$, 778 s $\delta(C-H_{py})$, 740 m $\delta(C=C_{py})$,
543 m $\nu(W-(\eta^2-O_2))$.

EI-MS:

m/z = 426 ($M^+ -O_2$, 1%), 407 ($M^+-Cl -O$, 2%), 372 ($M^+-Cl_2 -O$, 1%),
215 ($M^+-Cl -O -py$, 3%), 286 ($WO_2Cl_2^+$, 19%), 251 (WO_2Cl^+ , 13 %),
156 ($Bipy^+$, 100%), 128 ($Bipy^+ -C_2H_4$, 37%), 78 (py^+ , 31%).

$C_{10}H_8Cl_2N_2O_3W$ (458.7.1):	ber.	C 26.17	H 1.76	N 6.10
	gef.	C 25.31	H 2.21	N 5.95

2. Darstellung von $[\text{W}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)\text{F}_2(\text{bipy})]$ **K15**

Man löst 164 mg 2,2'-Bipy (1.05 mmol) in 15 ml THF. Unter Rühren wird bei Raumtemperatur 1 ml Stammlösung **V** zugetropft (1.00 mmol [W]) und 12 h gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Die Suspension wird mit 450 mg 30%igem H_2O_2 (4.00 mmol) versetzt, wobei die Lösung etwas aufklart. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei 25°C gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit H_2O (2×10 ml), CHCl_3 (2×10 ml) und Hexan (2×10 ml) gewaschen und 4 h im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 358 mg (84 %),

farbloser Feststoff

^{19}F -NMR (188.3 MHz, $\text{d}^7\text{-DMF}$):

$$\delta = -72.8 \text{ (d, W-F, } ^1J_{\text{WF}} = 132.2).$$

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **K15** war es nicht möglich, die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale zu erhalten.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3193\text{-}3057$ br, m $\nu(\text{C-H}_{\text{py}})$, 1634 s $\nu(\text{N}=\text{C}_{\text{py}}, \text{C}=\text{C}_{\text{py}})$, 1607 s $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{py}})$, 1540 s $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{py}})$, 1441 m, 1303 s, 960 vs $\nu(\text{W}=\text{O})$, 884 s $\nu(\text{O-O})$, 786 s $\delta(\text{C-H}_{\text{py}})$, 750 m $\delta(\text{C}=\text{C}_{\text{py}})$, 605 m $\nu(\text{W-F})$, 588 m $\nu(\text{W-F})$, 551 s $\nu_{\text{as}}(\text{W}-(\eta^2\text{-O}_2))$, 539 s $\nu_{\text{s}}(\text{W}-(\eta^2\text{-O}_2))$, 519 s, 481 m.

EI-MS:

$m/z = 254$ (WO_2F_2^+ , 1%), 156 (Bipy^+ , 100%), 128 ($\text{Bipy}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 34%), 78 (py^+ , 37%).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{F}_2 \text{ N}_2\text{O}_3\text{W}$ (425.8):	ber.	C 28.20	H 1.87	N 6.57
	gef.	C 27.74	H 1.90	N 6.15

3. Darstellung von $[\text{W}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)\text{Cl}_2(\text{bipy}')]$ **K16**

144 mg $[\text{W}(\text{O})_2\text{Cl}_2]_x$ **IX** (0.50 mmol) werden in 15 ml THF suspendiert und mit 96 mg (0.52 mmol) 2,2'-Bipy' versetzt. Danach wird 12 h bei 40°C gerührt, wobei sich die Suspension weiß färbt. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abkühlen und

wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingengt. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit H₂O (2 × 10 ml), CHCl₃ (2 × 10 ml) und Hexan (2 × 10 ml) gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 422 mg (92 %),

farbloser Feststoff

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **K16** war es nicht möglich, die chemischen Verschiebungen der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale zu erhalten.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3070 br, m ν (C-H_{py}), 1618 und 1615 vs ν (N=C_{py}, C=C_{py}),
1555 m ν (C=C_{py}), 1489 m ν (C=C_{py}), 1423 br, m, 1306 m, 1029 m,
956 vs ν (W=O), 916 vs ν (O-O), 850 und 832 s δ (C-H_{py}),
557 s ν_{as} (W-(η^2 -O₂)), 540 m ν_s (W-(η^2 -O₂)), 518 s.

EI-MS:

m/z = 454 (M⁺ -O₂, 2%), 437 (M⁺-Cl -O, 3%), 399 (M⁺-Cl₂ -O, 1%),
286 (WO₂Cl₂⁺, 11%), 184 (Bipy⁺, 100%), 169 (Bipy⁺ -CH₃, 14%),
154 (Bipy⁺ - 2CH₃, 7%), 92 (0.5 Bipy⁺, 22%), 77 (py⁺, 5%).

C₁₂H₁₂Cl₂ N₂O₃W (486.7):	ber.	C 29.66	H 2.48	N 5.75
	gef.	C 30.74	H 2.57	N 5.93

4. Darstellung von [W(O)(η^2 -O₂)F₂(bipy⁺)] **K17**

Man löst 194 mg 2,2'-Bipy⁺ (1.05 mmol) in 15 ml THF und tropft unter Rühren bei Raumtemperatur 1 ml Stammlösung **V** (1.00 mmol [W]). Nach 12 h Rühren hat sich ein farbloser Niederschlag gebildet. Die Suspension wird mit 450 mg 30%igem H₂O₂ (4.00 mmol) versetzt (wobei die Lösung etwas aufklart) und danach weitere 4 h bei 25°C gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit H₂O (2 × 10 ml), CHCl₃ (2 × 10 ml) und Hexan (2 × 10 ml) gewaschen und 4 h im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 390 mg (86 %),

farbloser Feststoff

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Komplexes war es nicht möglich, die chemischen

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3110\text{-}3056$ br, m $\nu(\text{C-H}_{\text{py}})$, 1618 s $\nu(\text{N}=\text{C}_{\text{py}}, \text{C}=\text{C}_{\text{py}})$, 1553 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{py}})$, 1494 und 1488 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{py}})$, 1443 br, m, 1305 m, 1037 m, 964 vs $\nu(\text{W}=\text{O})$, 893 s $\nu(\text{O-O})$, 840 s $\delta(\text{C-H}_{\text{py}})$, 623 m $\nu(\text{W-F})$, 588 s $\nu(\text{W-F})$, 569 vs $\nu_{\text{as}}(\text{W}-(\eta^2\text{-O}_2))$, 548 m $\nu_{\text{s}}(\text{W}-(\eta^2\text{-O}_2))$, 521 s.

EI-MS:

$m/z = 424$ ($\text{M}^+\text{-O}_2$, 74%), 254 (WO_2F_2^+ , 1%), 184 (Bipy^+ , 100%), 169 ($\text{Bipy}^+ \text{-CH}_3$, 17%), 154 ($\text{Bipy}^+ \text{-2CH}_3$, 13%), 92 (0.5 Bipy^+ , 14%), 77 (py^+ , 6%).

C₁₂H₁₂F₂ N₂O₃W (453.8):	ber.	C 31.74	H 2.66	N 6.17
	gef.	C 31.71	H 2.78	N 6.14

H. Darstellung von Metallkomplexen des Typs [M(O)($\eta^2\text{-O}$)₂L₂]ⁿ⁻; M = V, Cr, Mo, W; n = 0, 1

Die Darstellung der Oxodiperoxo-Komplexe verläuft meist über den Einsatz der jeweiligen wäßrigen Stammlösung $[\text{M}(\text{O})(\eta^2\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{n-}$ (M = V, Mo, W; n = 0, 1).

Herstellung der wäßrigen Stammlösung [Mo(O)($\eta^2\text{-O}_2$)₂(H₂O)₂]_{aq} I

1.80 g (12.5 mmol) MoO₃ werden bei 25°C mit 5.67 ml (50.00 mmol) 30%iger wäßriger H₂O₂-Lösung versetzt. Zu dieser farblosen Suspension werden 10.00 ml Wasser gegeben und bei 40°C gerührt. Nach 5 h wird die gelbe, klare Lösung bei 25°C mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt und bei 5°C gelagert.

Konzentration **I**: $c(\text{Mo}^{6+}) = 0.500$ mmol/ml

Herstellung der wäßrigen Stammlösung [W(O)($\eta^2\text{-O}_2$)₂(H₂O)₂]_{aq} II

2.90 g (12.5 mmol) WO₃ werden bei 25°C mit 5.67 ml (50.00 mmol) 30%iger wäßriger H₂O₂-Lösung versetzt. Zu dieser farblosen Suspension werden 10.00 ml Wasser gegeben und das ganze wird bei 40°C gerührt. Nach 7 h wird die farblose, trübe Lösung durch

Zentrifugieren von unlöslichen Bestandteilen befreit (23 mg) und bei 25°C mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Die farblose Stammlösung wird bei 5°C gelagert.

Konzentration **II**: $c(W^{6+}) = 0.496 \text{ mmol/ml}$

Herstellung der wäßrigen Stammlösung $K[V(O)(\eta^2-O_2)_2(H_2O)_2]_{aq}$ **III**

2.00 g (12.50 mmol) V_2O_5 werden bei 25°C mit 5.67 ml (50.00 mmol) 30%iger wäßriger H_2O_2 -Lösung versetzt. Zur Suspension gibt man 15.00 ml Wasser und rührt bei 40°C. Nach 7 h wird die orange-gelbe Lösung mit einem Äquivalent KOH versetzt. Dabei steigt der pH-Wert auf 5. Danach wird die Lösung mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Die orangefarbene Stammlösung wird bei 5°C gelagert.

Konzentration **III**: $c(V^{5+}) = 0.500 \text{ mmol/ml}$

1. Darstellung von $[Mo(O)(\eta^2-O_2)_2(1\text{-Methyl-imidazol})(H_2O)] K18$

Man löst 173 mg 1-Methyl-imidazol (2.10 mmol) in 15 ml THF und tropft bei 25°C 2 ml der gelben Stammlösung **I** (1.00 mmol [Mo]) dazu. Nach 48 h Rühren engt man die Lösung im Vakuum ein. Dabei bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser ($2 \times 10 \text{ ml}$) und Hexan ($3 \times 10 \text{ ml}$) gewaschen wird. Danach trocknet man das Produkt 6 h bei 25°C im Vakuum.

Ausbeute: 1.35 g (97%), gelber, mikrokristalliner Feststoff

1H -NMR (200.1 MHz, D_2O):

$\delta = 3.74$ (s, 3 H, $C\text{H}_3$), 4.56 (s, 2 H, OH_2), 7.18 (d, 2 H, imid- $C\text{H}$ (4,5),
 $^3J_{HH} = 3.4$), 8.42 (s, 1 H, imid- $C\text{H}$ (2)).

$C_4H_8MoN_2O_6$ (258.1):	ber.	C 17.40	H 2.92	N 10.15
	gef.	C 16.92	H 2.57	N 9.88

2. Darstellung von $[Mo(O)(\eta^2-O_2)_2(3\text{-Methyl-5-Octyl-pyridin-N-oxid})_2] K19$

Man löst 615 mg 3-Methyl-5-octyl-pyridin (3.00 mmol) in 15 ml THF und gibt bei 25°C

2 ml der gelben Stammlösung **I** (1.00 mmol [Mo]) hinzu. Nach 48 h Rühren bei 40°C wird die Lösung im Vakuum eingeeengt. Nach Waschen mit Wasser (2 × 10 ml) und Hexan (3 × 10 ml) wird das Produkt 6 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum von letzten flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 559 mg (92 %),

gelbes Harz

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

δ = 0.83 (t, 3 H, **CH**₃, ³J_{HH} = 5.7), 1.10-1.40 (br, 10 H, **CH**₂(3-7)),
1.45-1.70 (br, 2 H, **CH**₂(2)), 2.34 (s, 3 H, **CH**₃), 2.57 (m, 2H, **CH**₂(1)),
7.15-7.40 (br, 2 H, py-**H**(4)), 7.70-8.20 (br, 4 H, py-**H**(2,6)).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 3092 br, s ν(C-H_{py}), 2954-2854 br, vs ν(C-H), 1595 s ν(N=C_{py}, C=C_{py}),
1549 m ν(C=C_{py}), 1456 m ν(C=C_{py}), 1301 m, 1157 s ν(N-O), 1046 m,
1018 m, 950 s ν(Mo=O), 860 s ν(O-O), 723 s δ(C-H_{ar}), 685 s δ(C=C_{ar}),
583 s ν_{as}(Mo-(η²-O₂)), 531 s ν_s(Mo-(η²-O₂)).

EI-MS: (L = 3-Methyl-5-Octyl-pyridin)

m/z = 221 (L-N-oxid⁺, 8%), 205 (L⁺, 9%), 190 (L⁺-CH₃, 3%),
176 (L⁺-C₂H₅, 10%), 162 (L⁺-C₃H₇, 13%), 148 (L⁺-C₄H₉, 10%),
134 (L⁺-C₅H₁₁, 18%), 120 (L⁺-C₆H₁₃, 71%), 107 (L⁺-C₇H₁₄, 100%),
92 (L⁺-C₈H₁₇, 9%), 77 (L⁺-C₈H₁₇ -CH₃, 13%), 57 (L⁺-C₄H₉, 27%).

C₂₈H₄₆MoN₂O₇ (618.2):

ber.	C 54.37	H 7.44	N 4.53
gef.	C 55.81	H 7.77	N 5.09

3. Darstellung von [Mo(O)(η²-O₂)₂(4-ⁱNonyl-pyridin-N-oxid)₂] **K20**

Man löst 615 mg 4-ⁱNonyl-pyridin (3.00 mmol) in 15 ml THF und gibt bei 25°C 2 ml der gelben Stammlösung **I** (1.00 mmol [Mo]) hinzu. Nach 48 h Rühren bei 40°C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den gelben Rückstand wäscht man mit Wasser (2 × 10 ml) und Hexan (3 × 10 ml). Anschließend befreit man das Produkt von letzten flüchtigen Bestandteilen 6 h im Hochvakuum.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

δ = 0.71 (t, 6 H, **CH**₃, ³J_{HH} = 7.3), 0.90-1.20 (br, 8 H, **CH**₂(2,3)),
1.20-1.70 (br, 4 H, **CH**₂(1)), 2.40-2.60 (br, 1 H, **CH**),
7.00-7.40 (br, 4 H, py-**H**(3,5)), 7.80-8.80 (br, 4 H, py-**H**(2,6)).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 3448 br v(O-H), 3118-3035 br, vs v(C-H_{py}), 2956-2857 br, vs v(C-H),
1486 s v(N=C_{py}, C=C_{py}), 1466 m v(C=C_{py}), 1450 m v(C=C_{py}), 1378 m,
1223 s v(N-O), 1177 s v(N-O), 953 s v(Mo=O), 858 s v(O-O), 714 s δ(C-H_{py}),
685 s δ(C=C_{ar}), 583 s v_{as}(Mo-(η²-O₂)), 540 s v_s(Mo-(η²-O₂)).

EI-MS: (L = 4-ⁱNonyl-pyridin)

m/z = 221 (L-N-oxid⁺, 28%), 205 (L⁺, 12%), 178 (L⁺-C₃H₇, 8%),
164 (L⁺-C₄H₉, 55%), 149 (L⁺-C₄H₉-CH₃, 37%), 148 (L⁺-C₄H₉, 10%),
122 (L-N-oxid⁺-C₇H₁₅, 22%), 108 (L-N-oxid⁺-C₈H₁₇, 100%),
78 (L⁺-C₉H₁₉, 3%).

C₂₈H₄₆MoN₂O₇ (618.2):	ber.	C 54.37	H 7.44	N 4.53
	gef.	C 55.36	H 7.23	N 4.93

4. Darstellung von [Mo(O)(η²-O₂)₂(dppm-Oxid)] K21

Zu einer Lösung von 437 mg DPPM-Oxid (1.05 mmol) in 15 ml CHCl₃ werden 2 ml Stammlösung **I** (1.00 mmol [Mo]) gegeben. Dabei trübt sich die Lösung spontan ein. Es wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert. Das Produkt wird mit CHCl₃ (2 × 10 ml) und Hexan (2 × 10 ml) gewaschen und in 20 ml MeCN aufgenommen. Innerhalb von 24 h fällt das gelbe kristalline Produkt aus. Es wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 574 mg (97 %),

gelber, kristalliner Feststoff

Zersetzungstemperatur: 132°C

¹H-NMR (200.1 MHz, CD₃CN):

δ = 4.09 (t, 2 H, **CH**₂, ³J_{HP} = 12.7), 7.40-7.80 (br, 20 H, Ph-**H**).

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Komplexes war es nicht möglich, die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale zu erhalten.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, CD_3CN):

$$\delta = 33.9 ((\text{Ph}_2\text{P}_{\text{ax}}(\text{O}))_2\text{CH}_2), 52.2 ((\text{Ph}_2\text{P}_{\text{äq}}(\text{O}))_2\text{CH}_2).$$

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3056$ br, s $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 2951-2897 br, s $\nu(\text{C-H})$, 1589 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$,
1575 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$, 1484 s $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$, 1353 m, 1133 und 1123 s $\nu(\text{P}=\text{O})$,
957 s $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, 864 s $\nu(\text{O}-\text{O})$, 741 s $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 695 s $\delta(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}})$,
585 s $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-(\eta^2\text{-O}_2))$, 544 s $\nu_{\text{s}}(\text{Mo}-(\eta^2\text{-O}_2))$, 514 s.

EI-MS: (L = DPPM-Oxid)

$m/z = 416$ (L^+ , 22%), 339 ($\text{L}^+ - \text{Ph}$, 35%), 291 ($\text{L}^+ - \text{PhP}(\text{O})\text{H}$, 35%),
261 ($\text{L}^+ - 2\text{Ph} - \text{H}$, 33%), 215 ($\text{L}^+ - \text{Ph}_2\text{PO}$, 70%), 201 (Ph_2PO^+ , 100%),
185 (Ph_2P^+ , 10%), 121 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{P}^+$, 73%), 77 (Ph^+ , 48%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{MoO}_7\text{P}_2$ (592.3):	ber.	C 50.69	H 3.74
	gef.	C 50.36	H 3.59

5. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{bipy}')]\text{K22}$

Zu einer Lösung von 193 mg 2,2'-Bipy' (1.05 mmol) in 15 ml CHCl_3 werden 2 ml Stammlösung **I** (1.00 mmol [Mo]) gegeben. Dabei trübt sich die Lösung sofort. Es wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert. Nachdem der gelbe Feststoff mit H_2O (2×10 ml), CHCl_3 (2×10 ml) und Hexan (2×10 ml) gewaschen wurde, wird er 4 h im Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Ausbeute: 352 mg (98 %),

gelber Feststoff

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **K22** in allen gängigen Lösungsmitteln war es nicht möglich, NMR-Messungen vorzunehmen.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3068 br, s $\nu(\text{C-H}_{\text{py}})$, 2953 br, s $\nu(\text{C-H})$,
1620 und 1610 vs $\nu(\text{N}=\text{C}_{\text{py}}$, $\text{C}=\text{C}_{\text{py}}$), 1553 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$), 1484 m $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$),
1421 br, 1308 m, 1284 m, 1031 m, 946 vs $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, 863 s $\nu(\text{O-O})$,
831 s $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 659 m, 587 m $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-(\eta^2\text{-O}_2))$, 555 m $\nu_{\text{s}}(\text{Mo}-(\eta^2\text{-O}_2))$,
514 m.

EI-MS: (L = Bipy)

m/z = 184 (L⁺, 100%), 169 (L⁺-CH₃, 2%), 156 (L⁺-C₂H₄, 6%),
142 (L⁺-C₃H₆, 9%), 92 (L⁺-pyCH₃, 12%), 78 (py⁺, 1%).

C₁₂H₁₂Mo N₂O₅ (360.1):	ber.	C 40.02	H 3.36	N 7.73
	gef.	C 39.63	H 3.32	N 7.74

6. Darstellung von **K[V(O)($\eta^2\text{-O}_2$)₂(OAsⁿDodec)₂] K23**

Zu einer Lösung von 599 mg OAsⁿDodec₃ (1.00 mmol) in 15 ml CHCl₃ wird 1 ml Stammlösung **III** (0.50 mmol [V], pH 5) gegeben. Es wird 6 h bei 25°C gerührt, wobei sich die organische Phase orange färbt. Danach trennt man die organische Phase ab und engt sie im Vakuum bis zur Trockene ein. Der orange-braune Rückstand wird mit wenig kaltem Hexan (2 × 3 ml) gewaschen und 15 Min. im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung zersetzt sich unter Lichteinfluß sehr rasch.

Ausbeute: 643 mg (94 %),

oranges Harz

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

δ = 0.56 (t, 18 H, CH₃, ³J_{HH} = 7.0), 0.90-1.10 (br, 108 H, CH₂(3-11)),
1.31 (br, 12 H, CH₂(2)), 1.62 (br, 12 H, CH₂(1)).

⁵¹V-NMR (105.2 MHz, CDCl₃):

δ = 629.1.

C₇₂H₁₅₀As₂KO₇V (1367.9)

7. Darstellung von $[\text{N}^{\text{n}}\text{Bu}_4] [\text{Cr}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{F}]$ K24

295 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1.00 mmol) werden in 10 ml wässriger HF (40%) bei Raumtemperatur gelöst und mit 522 mg $\text{N}^{\text{n}}\text{Bu}_4\text{F}$ (2.00 mmol), das in 10 ml CHCl_3 gelöst ist, versetzt. Unter Eisbadkühlung wird langsam 570 mg 30%ige H_2O_2 -Lösung zugetropft und eine Violettfärbung der organischen Phase beobachtet. Nach 15 Min. Rühren bei 0°C wird die organische Phase abgetrennt und im Vakuum bis zur Trockene eingedampft. Der violette Rückstand wird anschließend mit kaltem Hexan (2×10 ml) gewaschen und im Vakuum von letzten flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Verbindung kann bei -20°C über mehrere Monate gelagert werden.

Ausbeute: 668 mg (85 %),

violetter, mikrokristalliner Feststoff

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2962\text{-}2875$ br, vs $\nu(\text{C-H})$, 1473 s, 1381 m, 995 m, 948 vs $\nu(\text{Cr=O})$,
883 s $\nu(\text{O-O})$, 739 m, 641 s $\delta(\text{Cr-F})$, 567 s $\nu(\text{Cr}(\eta^2\text{-O}_2))$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{CrFNO}_5$ (393.1):	ber.	C 48.84	H 9.22	N 3.56	Cr 13.22
	gef.	C 50.46	H 9.44	N 3.72	Cr 12.01

8. Darstellung von $[\text{N}^{\text{n}}\text{Bu}_4] [\text{Cr}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{Cl}]$ K25

295 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1.00 mmol) werden in 10 ml konzentrierter wässriger HCl bei Raumtemperatur gelöst und mit 556 mg $\text{N}^{\text{n}}\text{Bu}_4\text{Cl}$ (2.00 mmol), gelöst in 10 ml CHCl_3 , versetzt. Bei 0°C wird langsam 570 mg 30%ige H_2O_2 -Lösung zugetropft und eine Violettfärbung der organischen Phase beobachtet. Nach 15 Min. Rühren bei 0°C wird die organische Phase abgetrennt und im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der violette Rückstand wird anschließend mit kaltem Hexan (2×10 ml) gewaschen und im Vakuum von letzten flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Verbindung kann bei -20°C über mehrere Monate gelagert werden.

Ausbeute: 668 mg (85 %),

violetter, mikrokristalliner Feststoff

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2963\text{-}2874$ br, vs $\nu(\text{C-H})$, 1471 s, 1382 m, 993 s, 947 s, 933 vs $\nu(\text{Cr=O})$, 883 s $\nu(\text{O-O})$, 737 m, 580 m $\nu(\text{Cr-(}\eta^2\text{-O}_2\text{)})$.

C₁₆H₃₆ClCrNO₅ (409.5):	ber.	C 46.88	H 8.85	N 3.42	Cl 8.65	Cr 12.68
	gef.	C 46.13	H 7.86	N 3.28	Cl 10.22	Cr 12.88

I. Metallkomplex-katalysierte Olefinepoxidation mittels H₂O₂

Bei allen Experimenten wird der Katalysator, falls nicht anders erwähnt, in situ erzeugt. Als Oxidans wird 30%iges H₂O₂ verwendet. Das Volumenverhältnis im Zweiphasensystem beträgt jeweils 6 : 3 (organische Phase / wäßrige Phase). Als interner GC-Standard (IST) dient Dibutylether. Er wird jeweils vor Katalysebeginn als CHCl₃-IST-Stammlösung zugesetzt. Die IST-Stammlösung erhält man, indem 5.00 g Dibutylether mit Chloroform auf 10 ml aufgefüllt werden. Das Volumen der IST-Lösung beträgt 0.50 ml (1.92 mmol IST) und wird mittels einer auf Chloroform geeichten Eppendorfpipette zugetropft.

1. Darstellung der Katalysatoren

- Die Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_x]$, $[\text{M}(\text{O})_2\text{F}_2\text{L}_x]$ (M = Mo, W; x = 1, 2) und $\text{K}[\text{V}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L}_x]$ werden erzeugt durch Zugabe der entsprechenden Stammlösungen **I-V** (s. Kap. VI. F. und H.) zu einer vorgelegten Lösung des Liganden in CHCl₃.
- $[\text{M}(\text{O})_2\text{Cl}_2\text{L}_x]$ (M = Mo, W; x = 1, 2) erhält man durch Zugabe des Donorliganden (Stammlösung DL) zu einer Lösung von $[\text{M}(\text{O})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ (Stammlösung **VI** und **VII**) und anschließendem Einengen zur Trockene im Vakuum.
- $[\text{CrO}_3(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ wird ebenfalls als CHCl₃-Stammlösung (**VIII**) den Katalysen zugesetzt. Die Stammlösung stellt man her, indem man die Ligandlösung mit CrO₃ versetzt.
- $[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ wird, wie unter VII.F.11. beschrieben, synthetisiert und als CHCl₃-Stammlösung (**IX**) eingesetzt.

2. Darstellung der Stammlösungen

Die Komponenten der jeweiligen Stammlösungen werden auf der Analysenwaage abgewogen (z.T. unter Schutzgas) und in einem Meßkolben mit H₂O oder abs. CHCl₃ auf 10 bzw. 25 oder 100 ml aufgefüllt.

Katalysatoren

Tabelle I: Komplex-Stammlösungen in H₂O

Stammlösung	Metallkomplex	Gehalt [mmol/ml]
I	[Mo(O)(η ² -O ₂) ₂ (H ₂ O) ₂] ^a	0.500
II	[W(O)(η ² -O ₂) ₂ (H ₂ O) ₂] ^a	0.496
III	K[V(O)(η ² -O ₂) ₂ (H ₂ O) ₂] ^a	0.500
IV	[Mo(O) ₂ F ₂ (H ₂ O) ₂] ^b	1.000
V	[W(O) ₂ F ₂ (H ₂ O) ₂] ^b	1.000

a: siehe Kap. VI.H.; b: siehe Kap. VI.F.

Tabelle II: Komplex-Stammlösungen in CHCl₃^a

Stammlösung	Metallkomplex	Einwaage [mg]	Gehalt [mmol/ml]
VI	[Mo(O) ₂ Cl ₂ (dme)]	722	0.250
VII	[W(O) ₂ Cl ₂ (dme)]	944	0.250
VIII	[CrO ₃ (OAs ⁿ Dodec ₃)]	CrO ₃ : 250 OAs ⁿ Dodec ₃ : 1495	0.250
IX	[Re ₂ O ₇ (OAs ⁿ Dodec ₃) ₂]	2708	0.250
X	K ₂ Cr ₂ O ₇	735	0.250
XI	[CrO ₃ (ON ⁿ Dodec ₃)]	CrO ₃ : 250 ON ⁿ Dodec ₃ : 1345	0.250
XII	[CrO ₃ (OP ⁿ Dodec ₃)]	CrO ₃ :	0.250
XIII	[CrO ₃ (1- ⁿ Octadec-2- ⁿ heptadec-imidazol)]	CrO ₃ : 250 1- ⁿ Octadec-2- ⁿ heptadec-imidazol: 1397	0.250
XIV	[CrO ₃ (4- ⁱ Nonyl-pyridin)]	CrO ₃ : 250 4- ⁱ Nonyl-pyridin: 513	0.250
XV	[CrO ₃ ((HO)OAs ⁿ Hexadec ₃)]	CrO ₃ : 250 (HO)OAs ⁿ Hexadec ₃ :	0.250

XVI	[CrO ₃ (3,5-Di- ⁿ dec-pyridin)]	CrO ₃ : 250 3,5-Di- ⁿ dec-pyridin: 899	0.250
XVII	[CrO ₃ (4-(N ⁿ Oct ₂)-pyridin)]	CrO ₃ : 250 4-(N ⁿ Oct ₂)-pyridin: 766	0.250

^a: Aufgefüllt auf 10 ml

Liganden

Tabelle III: Ligand-Stammlösungen in CHCl₃^a

Stammlösung	Ligand	Einwaage [mg]	Gehalt [mmol/ml]
DL-1	OP ⁿ Dodec ₃	1387	0.250
DL-2	ON ⁿ Dodec ₃	1345	0.250
DL-3	OAs ⁿ Dodec ₃	1497	0.250

^a: Aufgefüllt auf 10 ml

3. Allgemeine Versuchsdurchführung

Alle Katalyseexperimente wurden in standardisierten Schlenkrohren (Ø 20 mm) mit einem 15 mm Magnetstab bei 800 U/Min. durchgeführt. Die Beheizung erfolgte im Ölbad, wobei eine Temperaturschwankung von maximal ± 1°C gewährleistet war.

Der Ligand, der interne Standard und das Olefin werden in 5 ml CHCl₃ vorgelegt und mit der Katalysatorstammlösung versetzt. Die Lösung wird 5 Min. bei 25°C gerührt. Danach wird die Katalyse durch H₂O₂-Zugabe gestartet, wobei das Volumen der wässrigen Phase immer auf 3 ml durch H₂O-Zugabe angeglichen wurde.

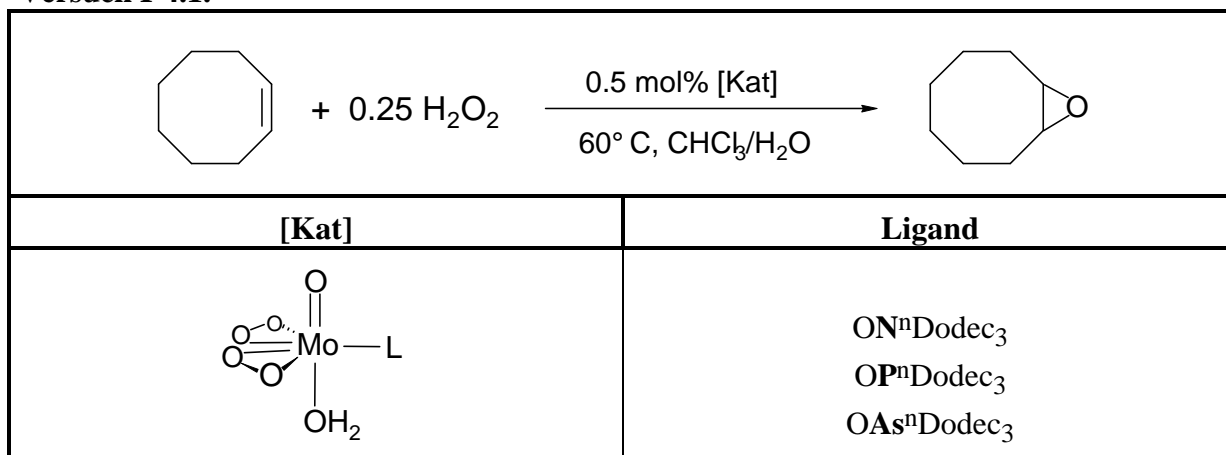
Im Falle der [M(O)₂Cl₂L_x]-Katalysatoren (M = Mo, W) legt man zuerst den Katalysator vor (Darstellung s. VII.I.1.) und fügt anschließend die restlichen Komponenten hinzu.

Zur Probenentnahme wird der Rührer ausgeschaltet, das Reaktionsgefäß aus dem Ölbad genommen und nach der Phasentrennung (ca. 20 Sekunden) eine Probe von max 10 µl aus der organischen Phase entnommen. Die Probe wird unmittelbar darauf gaschromatographisch analysiert. (Nicht vergessen: Zur Fortführung der Reaktion den Magnetrührer wieder eingeschaltet!!!)

4.1. Ligandvariation am $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ Katalysatorkomplex

Bei 25°C werden 44 μmol Ligand (23.60 mg $\text{ON}^n\text{Dodec}_3$ bzw. 24.70 mg $\text{OP}^n\text{Dodec}_3$ bzw. 26.70 mg $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$) und 3.92 g Cycloocten (35.64 mmol) in 2 ml CHCl_3 vorgelegt und nach der Zugabe von 89 μl Stammlösung **I** (44 μmol $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert ist, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H_2O_2 (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H_2O , gestartet.

Versuch I-4.1.



[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	H_2O_2 -Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
$[\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})\text{ON}^n\text{Dodec}_3]$	2	22	99	92	176	88
$[\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})\text{OP}^n\text{Dodec}_3]$	2	1	99	93	8	4
$[\text{MoO}_5(\text{H}_2\text{O})\text{OAs}^n\text{Dodec}_3]$	2	25	100	99	200	100

4.2. Variation der Katalysatoren



Bei 25°C werden unter Rühren 26.7 mg $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ (44 μmol) und 3.92 g Cycloocten (35.64 mmol) in 2 ml CHCl_3 vorgelegt und nach Zugabe von 44 μmol Katalysator (89 μl Stammlösung **I**; 90 μl Stammlösung **II**, $[\text{M}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$; M = Mo, W) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert ist, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H_2O_2 (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H_2O , gestartet.

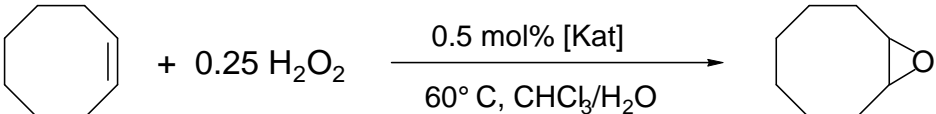
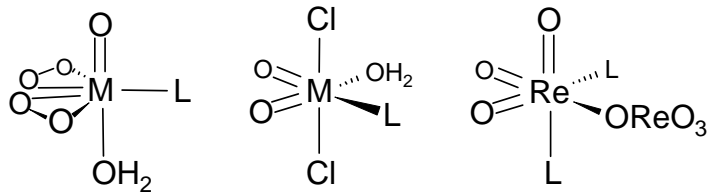
[M(O)₂Cl₂(H₂O)OAsⁿDodec₃] (M = Mo, W)

Bei 25°C werden zu jeweils 178 µl Katalysatorstammlösung **VI** bzw. **VII** (44 µmol [M(O)₂Cl₂(dme)]); M = Mo, W) 178 µl Stammlösung **DL-3** (44 µmol OAsⁿDodec₃) gegeben. Die Lösung wird 5 Min. gerührt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 3.92 g Cycloocten (35.64 mmol), gelöst in 2 ml CHCl₃, versetzt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

[Re₂O₇(OAsⁿDodec₃)₂]

Zu 178 µl Katalysatorstammlösung **IX** (0.044 mmol [Re₂O₇ (OAsⁿDodec₃)₂]) gibt man 3.92 g Cycloocten (35.64 mmol), gelöst in 2 ml CHCl₃. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe 404 mg 75%iges H₂O₂ (8.91 mmol) gestartet.

Versuch I-4.2.

	
[Kat]	Ligand
 <p>M = Mo, W</p>	OAs ⁿ Dodec ₃

[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt- Selekt. [%]	H ₂ O ₂ - Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	2	25	100	99	200	100
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	2	19	99	83	152	76
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	2	18	99	84	144	72
[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	2	25	100	100	200	100
[Re ₂ O ₇ (OAs ⁿ Dodec ₃) ₂]	2	22	99	90	176	88

4.3. Optimierung der TON und TOF

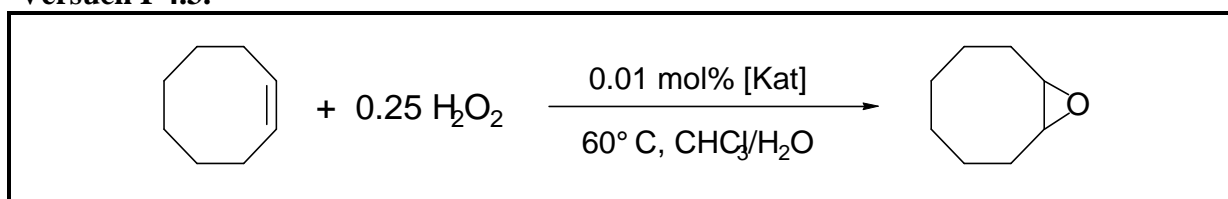


Bei 25°C werden 44 µmol Ligand (23.60 mg ON^nDodec_3 bzw. 26.70 mg OAs^nDodec_3) und 3.92 g Cycloocten (35.64 mmol), gelöst in 2 ml $CHCl_3$, vorgelegt. Nach der Zugabe von 44 µmol Metallkomplex (89 µl Stammlösung **I** [Mo] bzw. 89 µl Stammlösung **II** [W]) wird 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H_2O_2 (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H_2O , gestartet.



Bei 25°C werden zu jeweils 3.56 µl Katalysatorstammlösung **VI** bzw. **VII** (0.891×10^{-3} mmol $[M(O)_2Cl_2(dme)]$; M = Mo, W) 3.56 µl Stammlösung **DL-2** bzw. **DL-3** (0.891×10^{-3} mmol OE^nDodec_3 ; E = N, As) gegeben. Die Lösung wird 5 Min. gerührt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 3.92 g Cycloocten (35.64 mmol), gelöst in 2 ml $CHCl_3$, versetzt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H_2O_2 (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H_2O , gestartet.

Versuch I-4.3.



[Kat]	Ligand
	ON^nDodec_3 OAs^nDodec_3

[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	24	1.0	99	400	17
	48	1.2	98	480	10
	72	1.2	96	480	7
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	24	9.0	99	3600	150
	48	13.9	99	5560	116
	72	13.9	98	5560	77
[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	24	0.0	-	-	-
	48	0.0	-	-	-
	72	0.0	-	-	-
[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	24	1.5	99	600	25
	48	2.6	98	1040	22
	72	2.8	98	1120	16

4.4. Stöchiometrische Epoxidation von Cycloocten

Stöchiometrische Epoxidation durch den Mimoun-Komplex [Mo(O)(η²-O₂)₂(4-ⁱNonylpyridin-N-oxid)₂]

Zu einer Lösung von 309 mg des Metallkomplexes **K20** (0.50 mmol) in 10 ml CHCl₃ gibt man 55 mg Cycloocten (0.50 mmol) und rührt 24 h bei 25°C. Danach wird die Reaktionslösung GC-analytisch und NMR-spektroskopisch untersucht.

Stöchiometrische Epoxidation mit Chelatkomplexen des Typs [Mo(O)(η²-O₂)₂L-L]

In 25 ml eines Sulfolan/MeCN-Gemisches (5:1) löst man 296 mg [Mo(O)(η²-O₂)₂(dppm-Oxid)] bzw. 180 mg [Mo(O)(η²-O₂)₂(bipy⁺)] (0.50 mmol). Die Lösung wird mit 55 mg Cycloocten (0.50 mmol) versetzt und 24 h bei 25°C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch GC-analytisch und NMR-spektroskopisch untersucht.

Stöchiometrische Epoxidation durch den Mimoun-Komplex $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(4\text{-iNonylpyridin-N-oxid})_2]$ unter Zugabe eines Äquivalentes HBF_4

Zu einer Lösung von 309 mg des Metallkomplexes **K20** (0.50 mmol) in 10 ml CHCl_3 gibt man 55 mg Cycloocten (0.50 mmol). Nach Zugabe von 81.3 mg HBF_4 (0.50 mmol, 54%ige Etherlösung) wird 24 h bei 25°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung GC-analytisch und NMR-spektroskopisch untersucht.

Stöchiometrische Epoxidation mit Chelatkomplexen des Typs $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2\text{L-L}]$ unter Zugabe eines Äquivalentes HBF_4

In 25 ml eines Sulfolan/MeCN-Gemisches (5:1) löst man 296 mg $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{dppm-Oxid})]$ bzw. 180 mg $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{bipy})]$ (0.50 mmol). Man versetzt die Lösung mit 55 mg Cycloocten (0.50 mmol) und 81.3 mg HBF_4 (0.50 mmol, 54%ige Etherlösung) und rührt anschließend 24 h bei 25°C. Im Anschluß wird die Reaktionslösung GC-analytisch und NMR-spektroskopisch untersucht.

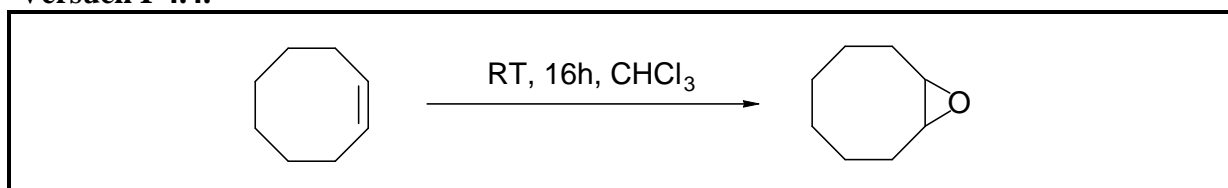
Stöchiometrische Epoxidation mit dem Mimoun-Komplex $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(4\text{-iNonylpyridin-N-oxid})_2]$ unter Zugabe eines Äquivalentes TMSCl

Zu einer Lösung von 309 mg des Metallkomplexes **K20** (0.50 mmol) in 10 ml CHCl_3 gibt man 55 mg Cycloocten (0.50 mmol). Nach Zugabe von 54.3 mg TMSCl (0.50 mmol) wird 24 h bei 25°C gerührt. Danach wird die Reaktionslösung GC-analytisch und NMR-spektroskopisch untersucht.

Stöchiometrische Epoxidation mit dem Mimoun-Komplex $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(4\text{-iNonylpyridin-N-oxid})_2]$ unter Zugabe dreier Äquivalente 4-iNonylpyridin

Zu einer Lösung von 309 mg des Metallkomplexes **K20** (0.50 mmol) in 10 ml CHCl_3 gibt man 55 mg Cycloocten (0.50 mmol). Nach Zugabe von 307 mg 4-iNonylpyridin (1.50 mmol) wird 24 h bei 25°C gerührt. Danach wird die Reaktionslösung GC-analytisch und NMR-spektroskopisch untersucht.

Versuch I-4.4.



Oxidans	Additiv	Zeit [h]	Umsatz [%]	Epoxid-Selekt. [%]
	-	1	44	100
	-	16	62	98
	HBF ₄	1	76	99
	HBF ₄	16	85	99
	TMSCl	16	100	10
	3	1	8	99
		16	14	99
				(88% Chlorcyclooctan)
	-	16	0	-
	HBF ₄	16	0	-
	-	16	0	-
	HBF ₄	16	0	-

4.5. Anwendung der Katalyse für die Cyclooctenoxidsynthese im Labormaßstab

In einem 250 ml Einhalskolben werden 260 mg MoO₃ (1.81 mmol), 940 mg NⁿDodec₃ (1.81 mmol) und 20 ml Chloroform vorgelegt. Nach Zugabe von 41.02 g H₂O₂ (30%, 362 mmol) wird die Lösung 20 Min. bei 25°C gerührt, wobei sich die organische Phase gelb färbt. Hierauf werden 20.00 g Cycloocten (181 mmol) zugesetzt. Nach vierstündigem Rühren bei 25°C werden erneut 41.02 g H₂O₂ (30%, 362 mmol) zugegeben und die Lösung für weitere

16 h bei 25 °C gerührt. Die gelbe organische Phase wird abgetrennt und viermal mit je 40 ml H₂O gewaschen. Daraufhin wird die Lösung eingengt und die flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle überführt (45 Min., 65°C , Hochvakuum).

Der farblose Feststoff wird anschließend fraktionierend destilliert (80°C, 17 mbar). Die Ausbeute beträgt 22.15 g (175 mmol, 97%).

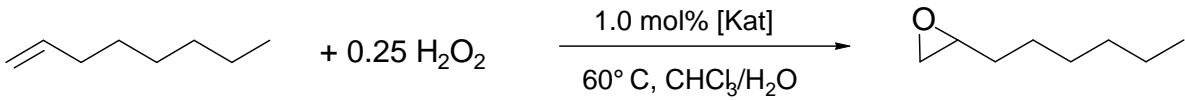
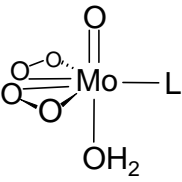
5. Epoxidation von 1-Octen

5.1. Variation der Alkylkettenlänge des Liganden

5.1.1. Olefin : H₂O₂ = 4 : 1

Bei 25°C werden 89 µmol Ligand (38.40 mg OAsⁿOct₃, 53.40 mg OAsⁿDodec₃ bzw. 68.40 mg OAsⁿHexadec₃) und 3.99 g 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 178 µl Stammlösung **I** (89 µmol [Mo(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

Versuch I-5.1.1.

	
[Kat]	Ligand
	OAs ⁿ Oct ₃ OAs ⁿ Dodec ₃ OAs ⁿ Hexadec ₃

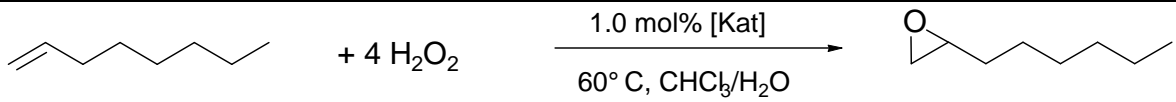
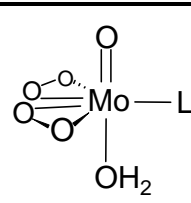
[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Oct ₃]	1	2	99	8	8
	2	4	99	16	8
	3	6	99	24	8
	4	10	99	40	10
	24	11	99	44	2

[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	3	99	12	12
	2	7	99	24	12
	3	8	99	32	10
	4	11	99	44	11
	24	24	99	92	4
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Hexadec ₃]	1	3	99	12	12
	2	5	99	20	10
	3	8	99	32	10
	4	12	99	48	12
	24	23	99	92	4

5.1.2. Olefin : H₂O₂ = 1 : 4

Bei 25°C werden 89 µmol Ligand (38.40 mg OAsⁿOct₃, 53.40 mg OAsⁿDodec₃ bzw. 68.4 mg OAsⁿHexadec₃) und 998 mg 1-Octen (8.91 mmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 178 µl Stammlösung **I** (89 µmol [Mo(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

Versuch I-5.1.2.

	
[Kat]	Ligand
	OAs ⁿ Oct ₃ OAs ⁿ Dodec ₃ OAs ⁿ Hexadec ₃

[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Oct ₃]	1	2	99	2	2
	2	6	99	6	3
	3	9	99	9	3
	4	16	99	16	4
	24	42	98	42	2

[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	4	99	4	4
	2	6	99	6	3
	3	14	99	14	4
	4	17	99	17	4
	24	41	99	41	2
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Hexadec ₃]	1	4	99	4	4
	2	6	99	6	3
	3	9	99	9	3
	4	16	99	10	3
	24	44	99	44	2

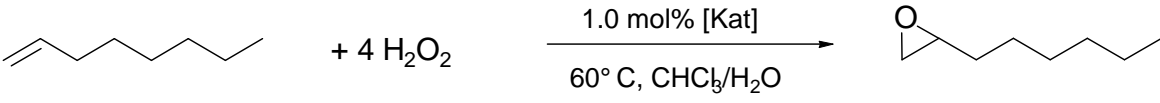
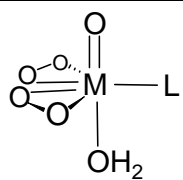
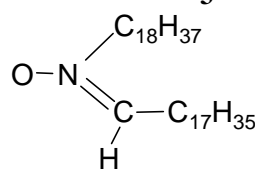
5.2. Variation des Liganden

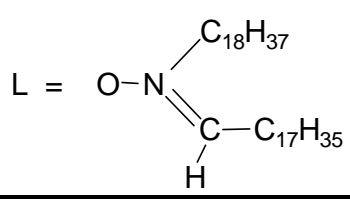
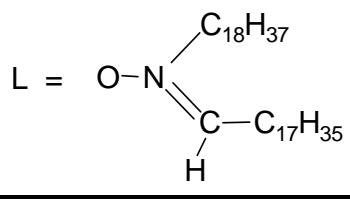
5.2.1. Katalysatoren des Mimoun-Typs [M(O)(η^2 -O₂)₂(H₂O)L]; M = Mo, W

5.2.1.1. Aminoxid vs. Nitron

Bei 25°C werden 89 μ mol Ligand [38.40 mg ONⁿDodec₃ bzw. 46.46 mg HNⁿOctadec₂ (wird in situ zu dem entsprechenden Nitron ON(=CHC₁₇H₃₅)(ⁿOctadec) oxidiert^[23]] und 998 mg 1-Octen (8.91 mmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 178 μ l Stammlösung **I** bzw. 180 μ l Stammlösung **II** (89 μ mol [M(O)(η^2 -O₂)₂(H₂O)₂]; M = Mo, W) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

Versuch I-5.2.1.1.

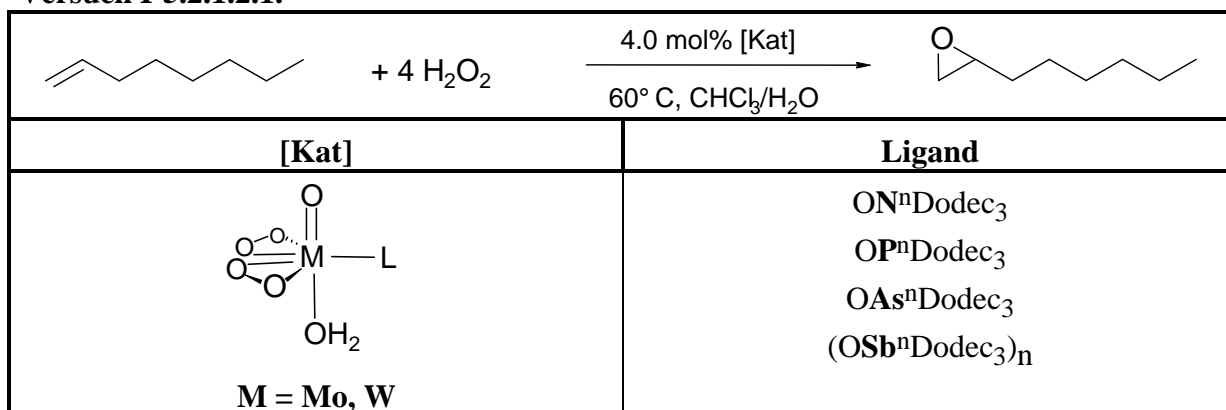
	
[Kat]	Ligand
 <p>M = Mo, W</p>	<p>ONⁿDodec₃</p> 

[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	16	99	16	16
	2	26	99	26	13
	3	37	99	37	12
	4	44	98	44	11
	24	53	95	53	2
[WO ₅ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	32	99	32	32
	2	47	99	47	24
	3	54	99	54	18
	4	62	99	62	15
	24	62	97	62	15
[MoO ₅ (H ₂ O)L] <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">L =</div>  </div>	1	10	98	10	10
	2	15	98	15	8
	3	24	97	24	8
	4	27	96	27	7
	24	27	91	27	1
[WO ₅ (H ₂ O)L] <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">L =</div>  </div>	1	2	98	2	2
	2	5	97	5	3
	3	10	97	10	3
	4	12	97	12	3
	24	12	92	12	1

5.2.1.2. Trialkylelementoxide der 5. Hauptgruppe und Dialkylarsansäuren

5.2.1.2.1. Olefin : H₂O₂ = 1 : 4

Bei 25°C werden 356 µmol (188.80 mg ONⁿDodec₃, 197.60 mg OPⁿDodec₃, 213.60 mg OAsⁿDodec₃ bzw. 230.10 mg (OS^bⁿDodec₃)_n) und 998 mg 1-Octen (8.91 mmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 178 µl Stammlösung **I** bzw. 180 µl Stammlösung **II** (89 µmol [M(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]; M = Mo, W) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

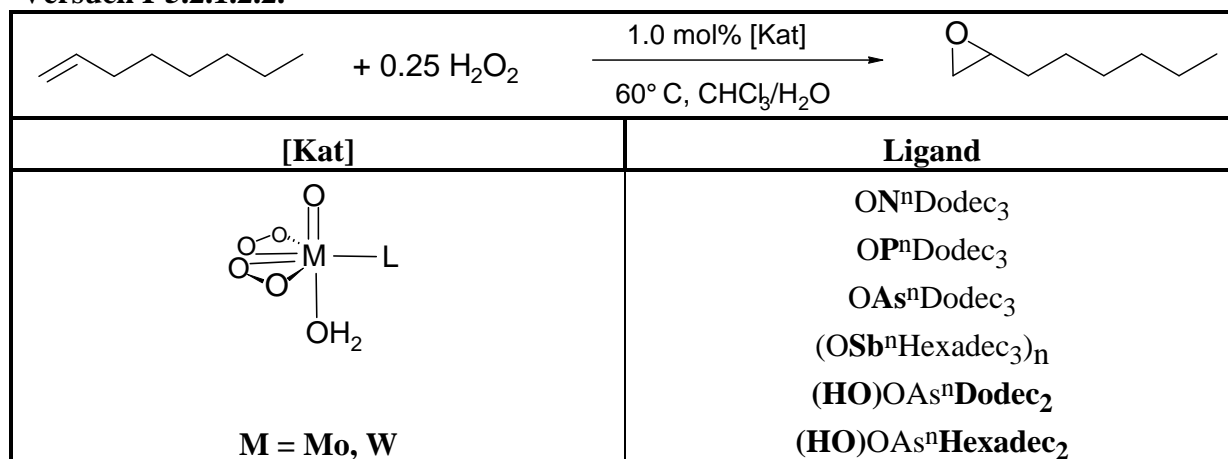
Versuch I-5.2.1.2.1.


[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt- Selekt. [%]	H ₂ O ₂ -Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	31	99	-	8	8
	2	45	99	-	11	6
	3	58	99	-	15	5
	4	62	97	-	16	4
	8	68	95	30	17	1
	24	69	94	17	17	1
[WO ₅ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	38	100	-	10	10
	2	56	99	-	14	7
	3	64	99	-	16	5
	4	70	98	-	18	5
	24	93	98	-	23	1
[MoO ₅ (H ₂ O)OP ⁿ Dodec ₃]	1	0	-	-	0	0
	2	1	100	-	0	0
	3	1	100	-	0	0
	4	2	99	-	1	0
	8	3	99	21	1	0
	24	7	99	11	2	0
[WO ₅ (H ₂ O)OP ⁿ Dodec ₃]	1	0	-		0	0
	2	0	-		0	0
	3	1	99		0	0
	4	1	99		0	0
	24	4	99		1	0

[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	7	100	-	2	2
	2	13	100	-	3	2
	3	20	100	-	5	2
	4	29	99	-	7	2
	8	50	99	69	13	2
	24	83	99	25	21	1
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	14	99	-	4	4
	2	21	99	-	5	3
	3	30	99	-	8	3
	4	37	99	-	9	2
	24	62	96	16	16	1
[MoO ₅ (H ₂ O)(OSb ⁿ Dodec ₃) _n]	1	5	98	-	1	1
	2	5	98	-	1	1
	3	6	96	-	2	1
	4	6	95	-	2	1
	24	6	16	-	2	0
[WO ₅ (H ₂ O)(OSb ⁿ Dodec ₃) _n]	1	7	97	-	2	2
	2	13	95	-	3	2
	3	13	94	-	3	1
	4	13	92	-	3	1
	24	13	8	-	3	0

5.2.1.2.2. Olefin : H₂O₂ = 4 : 1

Bei 25°C werden 89 µmol Ligand (47.20 mg ONⁿDodec₃, 49.40 mg OPⁿDodec₃, 53.40 mg OAsⁿDodec₃, 72.50 mg (OSbⁿHexadec₃)_n, 39.80 mg (HO)OAsⁿDodec₂ bzw. 49.80 mg (HO)OAsⁿHexadec₂) und 3994 g 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt und nach Zugabe von 178 µl Stammlösung **I** bzw. 180 µl Stammlösung **II** (89 µmol [M(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]; M = Mo, W) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet. Die Anfangskonzentration von H₂O₂ beträgt somit ca. 10 %.

Versuch I-5.2.1.2.2.


[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt- Selekt. [%]	H ₂ O ₂ - Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	2	100	100	8	8
	2	2	100	71	8	4
	3	2	99	59	8	3
	4	3	99	62	12	3
	24	8	98	40	24	1
[WO ₅ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	1	99	48	4	4
	2	1	98	29	4	2
	3	1	98	20	4	1
	4	1	97	19	4	1
	24	1	98	4	4	0
[MoO ₅ (H ₂ O)OP ⁿ Dodec ₃]	1	0	-	-	-	-
	2	0	-	-	-	-
	3	0	-	-	-	-
	4	0	-	-	-	-
	24	1	98	11	4	0
[WO ₅ (H ₂ O)OP ⁿ Dodec ₃]	1	0	-	-	-	-
	2	0	-	-	-	-
	3	0	-	-	-	-
	4	0	-	-	-	-
	24	0	-	-	-	-

[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	3	100	100	12	12
	2	7	100	100	28	14
	3	8	99	100	32	11
	4	11	100	100	44	11
	24	24	98	99	96	4
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] wurde isoliert eingesetzt	1	2	100	-	8	8
	2	5	99	-	20	10
	3	7	99	-	28	9
	4	12	98	-	48	12
	24	22	99	-	88	4
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] 75%iges H ₂ O ₂	1	3	99	-	12	12
	2	5	98	-	20	10
	3	7	98	-	28	9
	4	9	99	-	36	9
	24	13	98	-	52	2
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	2	99	58	8	8
	2	5	99	71	20	10
	3	7	99	54	28	9
	4	7	98	45	28	7
	24	12	98	47	48	2
[MoO ₅ (H ₂ O)(OSb ⁿ Hexadec ₃) _n]	1	1	98	-	4	4
	2	1	98	-	4	2
	3	1	96	-	4	1
	4	1	95	-	4	1
	24	2	95	8	8	0
[WO ₅ (H ₂ O)(OSb ⁿ Hexadec ₃) _n]	1	2	97	-	8	8
	2	3	97	-	12	6
	3	3	95	-	12	4
	4	3	96	-	12	3
	24	4	88	14	16	1
[MoO ₅ (H ₂ O)((HO)OAs ⁿ Dodec ₂)]	1	1	100	-	4	4
	2	1	99	-	4	2
	3	2	99	-	8	3
	4	2	99	-	8	2
	24	13	99	100	52	2

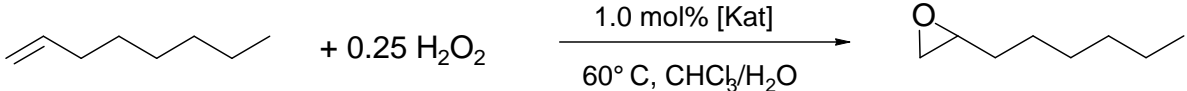
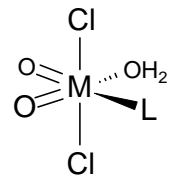
[WO ₅ (H ₂ O)((HO)OAs ⁿ Dodec ₂)]	1	0	-	-	-	-
	2	0	-	-	-	-
	3	1	100	-	4	1
	4	1	99	-	4	1
	24	1	99	50	4	0
[MoO ₅ (H ₂ O)((HO)OAs ⁿ Hexadec ₂)]	1	1	100	-	4	4
	2	1	99	-	4	2
	3	2	100	-	8	3
	4	3	99	-	12	3
	24	15	98	100	60	3
[WO ₅ (H ₂ O)((HO)OAs ⁿ Hexadec ₂)]	1	0	-	-	-	-
	2	1	98	-	4	2
	3	1	98	-	4	1
	4	1	99	-	4	1
	24	2	96	8	8	0

5.2.2. Katalysatoren des Typs [M(O)₂Cl₂(H₂O)₂L]]; M = Mo, W

5.2.2.1. Olefin : H₂O₂ = 4 : 1

Bei 25°C werden zu jeweils 356 µl Katalysatorstammlösung **VI** bzw. **VII** (89 µmol [M(O)₂Cl₂(dme)]; M = Mo, W) 356 µl Stammlösung **DL-1**, **DL-2** bzw. **DL-3** (89 µmol OEⁿDodec₃; E = **N**, **P**, **As**) gegeben. Die Lösung wird 5 Min. gerührt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol), gelöst in 2 ml CHCl₃, versetzt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

Versuch I-5.2.2.1.

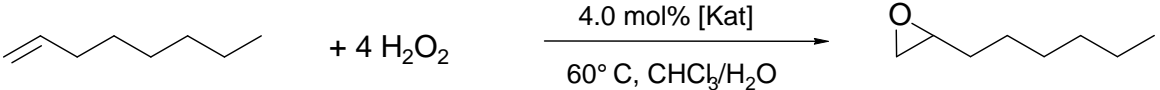
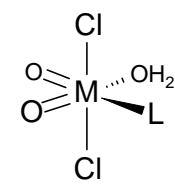
	
[Kat]	Ligand
 M – Mo, W	ON ⁿ Dodec ₃ OP ⁿ Dodec ₃ OAs ⁿ Dodec ₃

[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt- Selekt. [%]	H ₂ O ₂ - Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	2	100	37	8	8
	2	3	99	44	12	6
	3	3	99	42	12	4
	4	3	98	28	12	3
	24	4	99	16	16	1
[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	1	98	24	4	4
	2	1	98	15	4	2
	3	2	98	23	8	3
	4	2	98	19	8	2
	24	3	97	12	12	1
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OP ⁿ Dodec ₃]	1	0	-	-	-	-
	2	0	-	-	-	-
	3	1	100	83	4	1
	4	1	100	83	4	1
	24	3	99	50	12	1
[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OP ⁿ Dodec ₃]	1	0	-	-	-	-
	2	0	-	-	-	-
	3	1	99	40	4	1
	4	1	100	37	4	1
	24	3	99	24	12	1
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	3	100	100	12	12
	2	4	100	98	16	8
	3	5	99	96	20	7
	4	9	100	96	36	9
	24	21	99	86	84	4
[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	4	99	100	16	16
	2	4	99	74	16	8
	3	5	97	53	20	7
	4	5	98	38	20	5
	24	6	98	24	24	1

5.2.2.2. Olefin : H₂O₂ = 1 : 4

Bei 25°C werden zu jeweils 1424 µl Katalysatorstammlösung **VI** bzw. **VII** (356 µmol [M(O)₂Cl₂(dme)]; M = Mo, W) 1424 µl Stammlösung **DL-2** bzw. **DL-3** (356 µmol OEⁿDodec₃; E = N, As) gegeben. Die Lösung wird 5 Min. gerührt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 998 mg 1-Octen (8.91 mmol), gelöst in 4 ml CHCl₃, versetzt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

Versuch I-5.2.2.2.

	
[Kat]	Ligand
 <p>M = Mo, W</p>	<p>ONⁿDodec₃ OAsⁿDodec₃</p>

[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h⁻¹]
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	14	99	4	4
	2	24	99	6	3
	3	35	99	9	3
	4	39	98	10	3
	24	53	98	13	1
[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	35	99	9	9
	2	48	99	12	6
	3	62	99	16	5
	4	69	99	17	4
	24	91	97	23	1
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	6	98	2	2
	2	13	98	3	2
	3	19	98	5	2
	4	28	98	7	2
	24	73	97	18	1

[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	13	99	3	3
	2	20	99	5	3
	3	23	98	6	2
	4	28	98	7	2
	24	33	98	8	0

5.3. Variation des Katalysatorkomplexes

5.3.1. Olefin : H₂O₂ = 1 : 4

[M(O)(η²-O₂)₂(H₂O)OAsⁿDodec₃] (M = Mo, W)

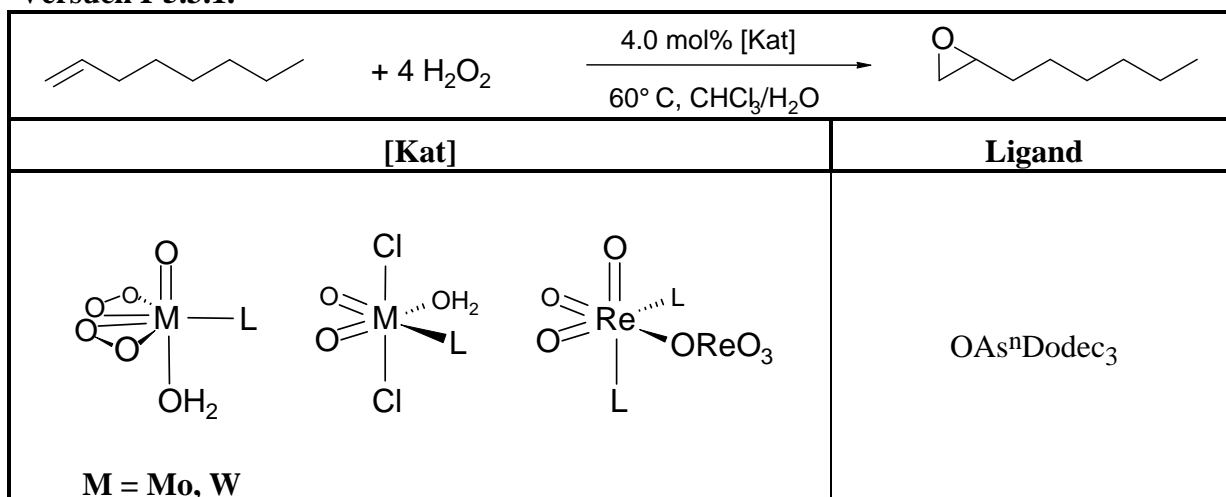
Bei 25°C werden 213.40 mg OAsⁿDodec₃ (356 μmol) und 998 mg 1-Octen (8.91 mmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und nach Zugabe von 356 μmol Katalysator (712 μl Stammlösung **I**; 720 μl Stammlösung **II**, [M(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]; M = Mo, W) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

[M(O)₂Cl₂(H₂O)OAsⁿDodec₃] (M = Mo, W)

Bei 25°C werden zu jeweils 1424 μl Katalysatorstammlösung **VI** bzw. **VII** (356 μmol [M(O)₂Cl₂(dme)]); M = Mo, W) 1424 μl Stammlösung **DL-3** (356 μmol OAsⁿDodec₃) gegeben. Die Lösung wird 5 Min. gerührt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 998 mg 1-Octen (8.91 mmol), gelöst in 4 ml CHCl₃, versetzt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

[Re₂O₇(OAsⁿDodec₃)₂]

Zu 1424 μl Katalysatorstammlösung **IX** (356 μmol [Re₂O₇ (OAsⁿDodec₃)₂]) gibt man 998 mg 1-Octen (8.91 mmol), gelöst in 4 ml CHCl₃. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.62 g 75%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

Versuch I-5.3.1.


[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	H ₂ O ₂ - Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	7	100	-	7	7
	2	13	100	-	13	7
	3	20	100	-	20	7
	4	29	99	-	29	7
	8	50	99	69	50	7
	24	83	99	25	83	3
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	14	99	-	14	14
	2	21	99	-	21	11
	3	30	99	-	30	10
	4	37	99	-	37	9
	24	62	96	16	62	3
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	5	100	-	5	5
	2	12	99	-	12	6
	3	19	99	-	19	6
	4	28	99	-	28	7
	24	73	98	18	73	3
[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	13	99	-	13	13
	2	15	99	-	15	8
	3	18	98	-	18	6
	4	28	97	-	28	7
	24	33	96	9	33	1

$[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$	24	100	35 (45% Diol) (20% C ₇ -Säure) ^a	11 15 21	140	6
$[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)_2]$ (im Einphasensystem Et ₂ O/H ₂ O ₂ (75%))	24	100	0 (56% Diol) (34% C ₇ -Säure) ^a	- - -	158	7

a: 1 Äquivalent C₇-Säure \equiv 4 Äquivalente H₂O₂

5.3.2. Olefin : H₂O₂ = 4 : 1



Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 µmol) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 89 µmol Katalysator (178 µl Stammlösung **I** bzw. **III**; 180 µl Stammlösung **II**, ([M(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]ⁿ⁻; M = V, Mo, W; n = 0, 1) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.



Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 µmol) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 89 µmol Katalysator (89 µl Stammlösung **IV** bzw. **V** ([M(O)₂F₂(H₂O)₂]; M = Mo, W) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

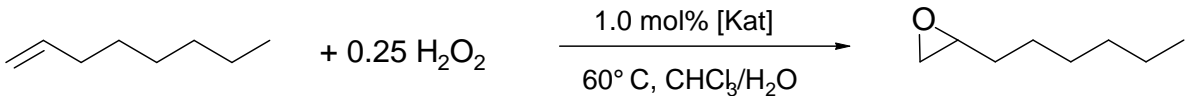
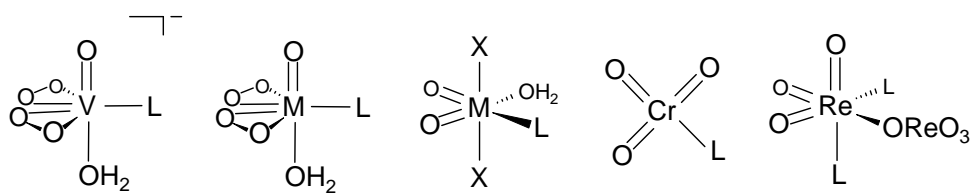


Bei 25°C werden zu jeweils 356 µl Katalysatorstammlösung **VI** bzw. **VII** (89 µmol [M(O)₂Cl₂(dme)]; M = Mo, W) 356 µl Stammlösung **DL-3** (89 µmol OAsⁿDodec₃) gegeben. Die Lösung wird 5 Min. gerührt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol), gelöst in 2 ml CHCl₃, versetzt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

[Re₂O₇(OAsⁿDodec₃)₂], [CrO₃(OAsⁿDodec₃)]

Zu 356 µl Katalysatorstammlösung **VIII** bzw. **IX** (89 µmol [CrO₃(OAsⁿDodec₃)] bzw. [Re₂O₇ (OAsⁿDodec₃)₂]) gibt man 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol), gelöst in 2 ml CHCl₃. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 404 mg 75%igem H₂O₂ (8.91 mmol) gestartet.

Versuch I-5.3.2.

	
[Kat]	Ligand
 <p>M = Mo, W; X = F, Cl</p>	OAs ⁿ Dodec ₃

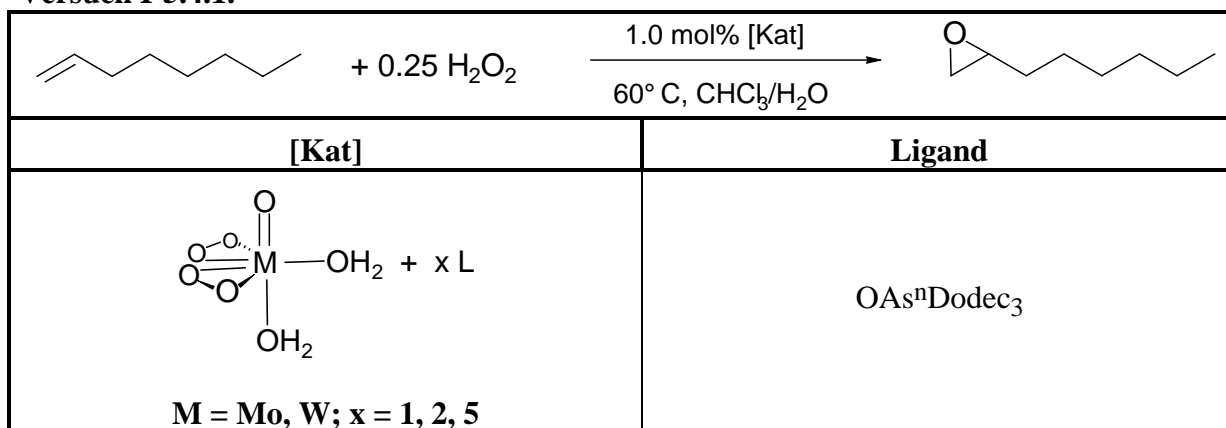
[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	H ₂ O ₂ - Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	3	100	100	12	12
	2	7	100	100	28	14
	3	8	99	100	32	11
	4	11	100	100	44	11
	24	24	98	99	96	4
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	2	99	58	8	8
	2	5	99	71	20	10
	3	7	99	54	28	9
	4	7	98	47	28	7
	24	12	98	45	48	2
[MoO ₂ F ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	2	100	-	8	8
	2	5	100	-	20	10
	3	8	99	-	32	11
	4	11	99	-	44	11
	24	22	98	-	88	4

[WO ₂ F ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	0	-	-	-	-
	2	1	99	-	4	2
	3	1	99	-	4	1
	4	1	98	-	4	1
	24	3	99	-	12	1
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	3	100	100	12	12
	2	4	100	98	16	8
	3	5	99	96	20	7
	4	9	100	96	36	9
	24	21	99	86	84	4
[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	4	99	100	16	16
	2	4	99	74	16	8
	3	5	97	53	20	7
	4	5	98	38	20	5
	24	6	98	24	24	1
[Re ₂ O ₇ (OAs ⁿ Dodec ₃) ₂]	24	17	86 (13% Diol)	62 10	68	3
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] (bei pH 1, 5, 8 eingestellt durch Zugabe von H ₂ SO ₄ bzw. KOH)	24	0	-	-	-	-
[CrO ₃ (OAs ⁿ Dodec ₃) ₂]	24	0	-	-	-	-

5.4. Variation der Ligandäquivalente

5.4.1. Katalysatoren des Mimoun-Typs [M(O)(η²-O₂)₂L_x]; M = Mo, W; x = 1, 2

Bei 25°C werden 53.40, 106.80 bzw. 267.00 mg OAsⁿDodec₃ (89, 178 bzw. 445 μmol) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 89 μmol Katalysator (178 μl Stammlösung **I**, 180 μl Stammlösung **II**, ([M(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]; M = Mo, W) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

Versuch I-5.4.1.


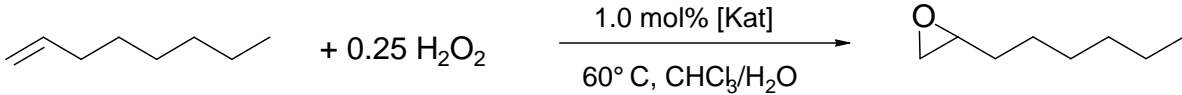
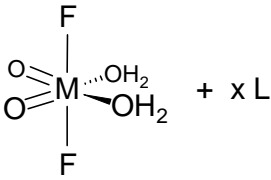
[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O) ₂] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	1	3	100	12	12
	2	7	100	28	14
	3	8	99	32	11
	4	11	100	44	11
	24	24	98	96	4
[MoO ₅ (H ₂ O) ₂] + 2 OAs ⁿ Dodec ₃	1	0	100	-	-
	2	1	100	4	2
	3	1	100	4	1
	4	4	100	16	4
	24	12	99	48	2
[MoO ₅ (H ₂ O) ₂] + 5 OAs ⁿ Dodec ₃	1	0	-	-	-
	2	0	-	-	-
	3	0	-	-	-
	4	1	99	4	1
	24	5	99	20	1
[WO ₅ (H ₂ O) ₂] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	1	2	99	8	8
	2	5	99	20	10
	3	7	99	28	9
	4	7	98	28	7
	24	12	98	48	2
[WO ₅ (H ₂ O) ₂] + 2 OAs ⁿ Dodec ₃	1	0	-	-	-
	2	1	98	4	2
	3	1	99	4	1
	4	2	99	8	2
	24	10	99	40	2

[WO ₅ (H ₂ O) ₂] + 5 OAs ⁿ Dodec ₃	1	0	-	-	-
	2	0	-	-	-
	3	0	-	-	-
	4	1	100	3	1
	24	3	98	12	1

5.4.2. Katalysatoren des Typs [M(O)₂F₂L_x]; M = Mo, W; x = 1, 2

Bei 25°C werden 53.40, 106.80 bzw. 160.20 mg OAsⁿDodec₃ (89, 178 bzw. 267 µmol) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt und nach Zugabe von 89 µmol Katalysator (89 µl Stammlösung **IV** bzw. **V**, ([M(O)₂F₂(H₂O)₂]; M = Mo, W) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

Versuch I-5.4.2.

	
[Kat]	Ligand
 M = Mo, W; x = 1, 2, 3	OAs ⁿ Dodec ₃

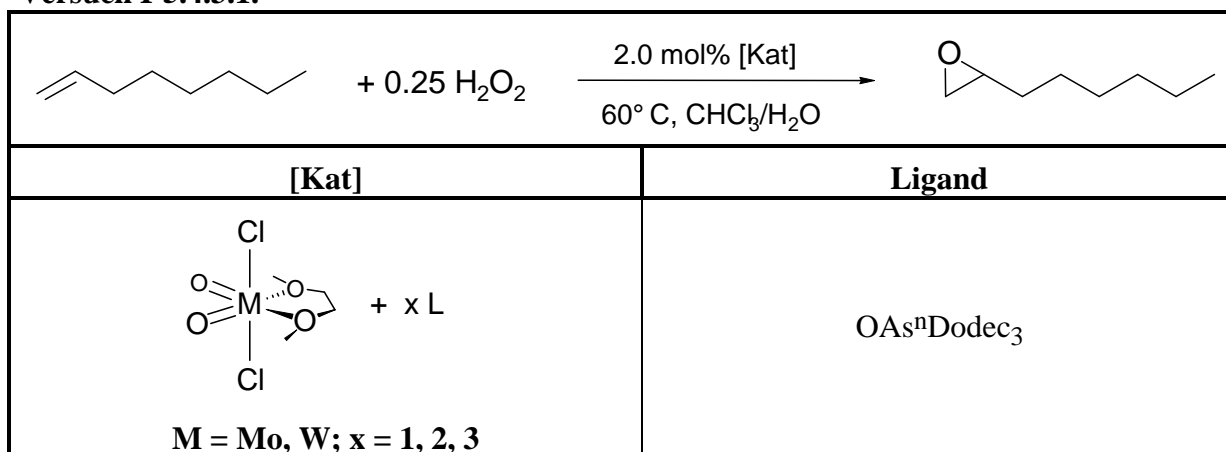
[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[Mo(O) ₂ F ₂ (H ₂ O) ₂] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	1	2	100	8	8
	2	5	100	20	10
	3	8	99	32	11
	4	11	99	44	11
	24	22	98	88	4

[Mo(O) ₂ F ₂ (H ₂ O) ₂] + 2 OAs ⁿ Dodec ₃	1	1	99	4	4
	2	2	99	8	4
	3	3	99	12	4
	4	4	98	16	4
	24	10	98	40	2
[Mo(O) ₂ F ₂ (H ₂ O) ₂] + 3 OAs ⁿ Dodec ₃	1	1	100	4	4
	2	1	98	4	2
	3	2	98	8	3
	4	3	99	12	3
	24	7	98	28	1
[W(O) ₂ F ₂ (H ₂ O) ₂] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	1	0	-	-	-
	2	1	99	4	2
	3	1	99	4	1
	4	1	98	4	1
	24	3	99	12	1
[W(O) ₂ F ₂ (H ₂ O) ₂] + 2 OAs ⁿ Dodec ₃	1	0	-	-	-
	2	0	-	-	-
	3	0	-	-	-
	4	0	-	-	-
	24	0	-	-	-

5.4.3. Katalysatoren des Typs [M(O)₂Cl₂ L_x]; M = Mo, W; x = 1, 2

5.4.3.1. Olefin : H₂O₂ = 4 : 1

Bei 25°C werden zu jeweils 712 µl Katalysatorstammlösung **VI** bzw. **VII** (178 µmol [M(O)₂Cl₂(dme)]; M = Mo, W) 712 µl Stammlösung **DL-3** (178 µmol OAsⁿDodec₃) gegeben. Die Lösung wird 5 Min. gerührt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol), gelöst in 2 ml CHCl₃, versetzt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

Versuch I-5.4.3.1.


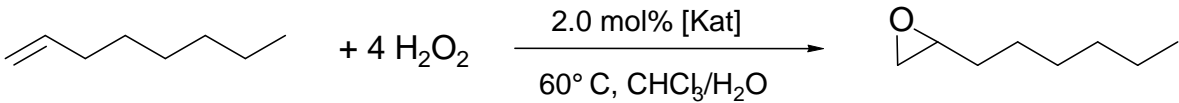
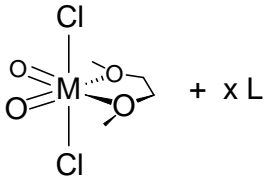
[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	1	9	100	18	18
	2	15	100	30	15
	3	19	99	38	13
	4	22	99	44	11
	24	23	98	46	2
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 2 OAs ⁿ Dodec ₃	1	7	100	14	14
	2	11	99	22	11
	3	13	98	26	9
	4	15	98	30	10
	24	22	98	44	2
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 3 OAs ⁿ Dodec ₃	1	4	100	8	8
	2	6	100	12	6
	3	8	100	16	5
	4	9	99	18	5
	24	22	99	44	2
[W(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	1	8	99	16	16
	2	15	99	30	15
	3	18	99	36	12
	4	19	99	38	10
	24	20	97	40	2
[W(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 2 OAs ⁿ Dodec ₃	1	6	100	12	12
	2	9	99	18	9
	3	13	97	26	9
	4	17	98	34	9
	24	20	98	40	2

[W(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 3 OAs ⁿ Dodec ₃	1	2	99	4	4
	2	4	99	8	4
	3	5	99	10	3
	4	7	98	14	3
	24	13	98	26	1

5.4.3.2. Olefin : H₂O₂ = 1 : 4

Bei 25°C werden zu jeweils 712 µl Katalysatorstammlösung **VI** bzw. **VII** (178 µmol [M(O)₂Cl₂(dme)]; M = Mo, W) 712 µl Stammlösung **DL-3** (178 µmol OAsⁿDodec₃) gegeben. Die Lösung wird 5 Min. gerührt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 998 mg 1-Octen (8.91 mmol), gelöst in 4 ml CHCl₃, versetzt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

Versuch I-5.4.3.2.

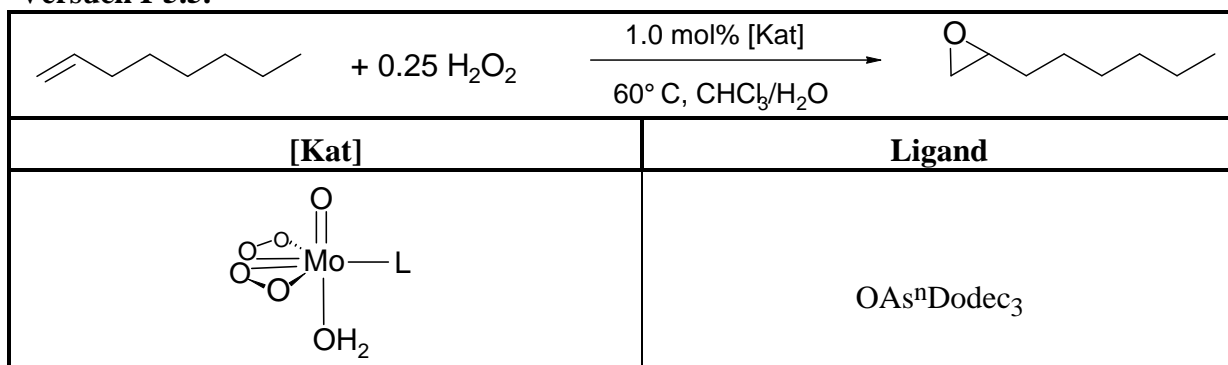
	
[Kat]	Ligand
 M = Mo, W; x = 1, 2, 3	OAs ⁿ Dodec ₃

[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	1	9	99	5	5
	2	21	100	10	5
	3	35	100	18	6
	4	39	98	20	5
	24	67	96	34	1

[Mo(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 2 OAs ⁿ Dodec ₃	1	4	98	2	2
	2	15	99	8	4
	3	26	98	13	4
	4	32	98	16	4
	24	60	97	30	1
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 3 OAs ⁿ Dodec ₃	1	0	-	-	-
	2	2	100	1	1
	3	4	100	2	1
	4	6	99	3	1
	24	33	98	17	1
[W(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	1	25	100	13	13
	2	35	99	18	9
	3	38	99	19	6
	4	43	99	22	6
	24	73	98	37	2
[W(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 2 OAs ⁿ Dodec ₃	1	11	99	6	6
	2	15	98	8	4
	3	20	99	10	3
	4	22	97	11	3
	24	40	97	20	1
[W(O) ₂ Cl ₂ (dme)] + 3 OAs ⁿ Dodec ₃	1	1	100	1	1
	2	2	99	1	1
	3	3	100	2	1
	4	3	98	2	1
	24	17	98	9	0

5.5. Variation des pH-Wertes

Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 µmol) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt. Desweiteren werden 178 µl Stammlösung **I** (89 µmol [Mo(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]) und 1.01 g 30%iges H₂O₂ (8.91 mmol) in 2 ml H₂O gelöst. Der gewünschte pH-Wert der wäßrigen Phase wird durch Zugabe von 2 M H₂SO₄ bzw. KOH eingestellt. Nachdem die organische Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe der wäßrigen Lösung gestartet.

Versuch I-5.5.


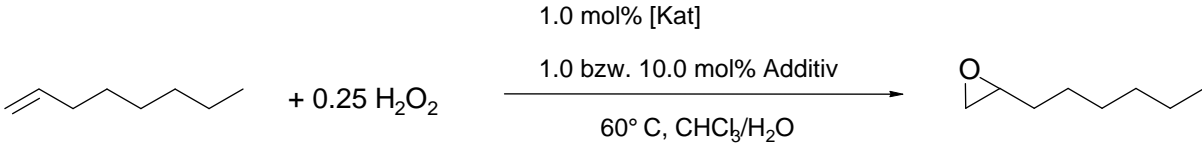
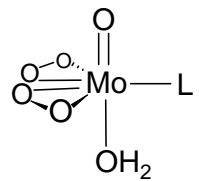
[Kat]	Zeit [h]	pH	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	0.89	6	97	24	24
	2	-	11	95	44	22
	3	-	14	95	56	19
	4	-	16	91	64	16
	24	1.53	20	89	80	3
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	1.24	4	98	16	16
	2	-	7	97	28	14
	3	-	10	95	40	13
	4	-	13	95	52	13
	24	1.49	21	92	84	4
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Original-Katalyselösung; ohne Zusatz von Säure o. Base!	1	1.66	3	100	12	12
	2	-	7	100	28	14
	3	-	8	99	32	11
	4	-	11	100	44	11
	24	2.23	24	98	96	4
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	2.10	2	100	8	8
	2	-	5	99	20	10
	3	-	8	100	32	11
	4	-	10	99	40	10
	24	4.06	24	99	96	4
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	2.87	1	99	4	4
	2	-	2	99	8	4
	3	-	3	99	12	4
	4	-	3	99	12	3
	24	4.52	22	98	88	4

[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	6.87	0	-	-	-
	2	-	0	-	-	-
	3	-	0	-	-	-
	4	-	0	-	-	-
	24	5.72	1	99	4	0

5.6. Organische Säuren als Additive

Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 µmol), 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) und 89 bzw. 890 µmol einer organischen Säure (C₆F₅CO₂H, CF₃CO₂H bzw. C₈F₁₇SO₃H) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 178 µl Stammlösung **I** (89 µmol [Mo(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

Versuch I.5.6.

		
[Kat]	Ligand	Additiv
	OAs ⁿ Dodec ₃	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H CF ₃ CO ₂ H C ₆ F ₅ CO ₂ H

[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	3	100	12	12
	2	7	100	28	14
	3	8	99	32	11
	4	11	100	44	11
	24	24	98	96	4
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 1 C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	1	1	100	4	4
	2	2	100	8	4
	3	4	100	16	5
	4	5	99	20	5

[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 1 CF ₃ CO ₂ H	1	1	99	4	4
	2	2	99	8	4
	3	3	99	12	4
	4	5	100	20	5
	24	22	98	88	4
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 1 C ₆ F ₅ CO ₂ H	1	1	99	4	4
	2	2	98	8	4
	3	4	99	16	5
	4	5	99	20	5
	24	15	99	60	3
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 10 CF ₃ CO ₂ H	1	0	-	-	-
	2	1	99	4	2
	3	1	99	4	1
	4	1	99	4	1
	24	2	99	8	0
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 10 C ₆ F ₅ CO ₂ H	1	0	-	-	-
	2	0	-	-	-
	3	0	-	-	-
	4	0	-	-	-
	24	2	97	8	0

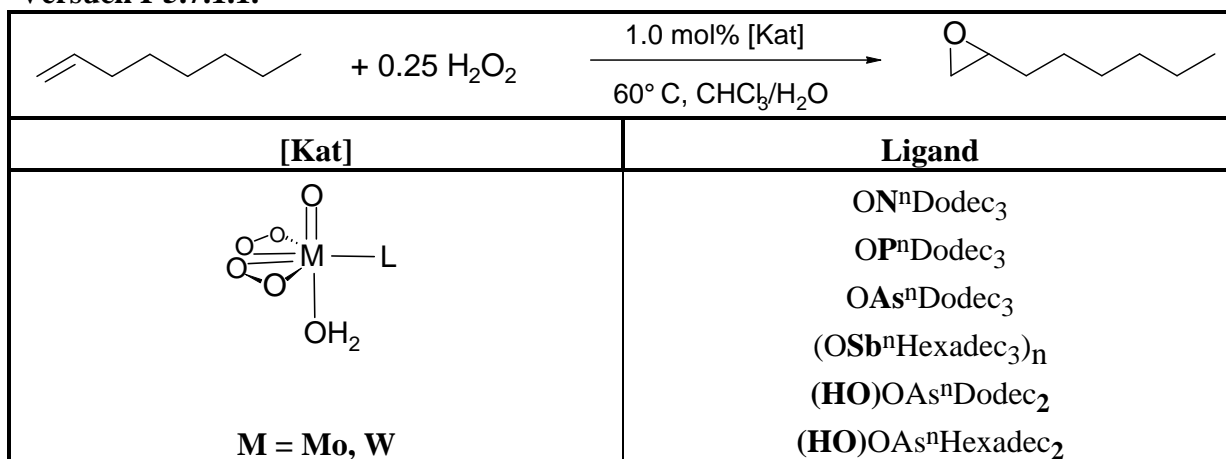
5.7. H₂O₂-Zersetzung und Extraktionsvermögen

Für jede Probenentnahme wird ein Katalyseansatz vorbereitet. Die wässrige Phase wird abgetrennt und der Metallgehalt mittels AAS, der H₂O₂-Gehalt durch Cerimetrie bestimmt.

5.7.1. Variation des Liganden

5.7.1.1. Katalysator des Mimoun-Typs [M(O)(η²-O₂)₂(H₂O)L]; M = Mo, W

Bei 25°C werden 89 µmol Ligand (47.20 mg ONⁿDodec₃, 49.40 mg OPⁿDodec₃, 53.40 mg OAsⁿDodec₃, 72.50 mg (OSbⁿHexadec₃)_n, 39.80 mg (HO)OAsⁿDodec₂ bzw. 49.80 mg (HO)OAsⁿHexadec₂) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 178 µl Stammlösung **I** bzw. 180 µl Stammlösung **II** (89 µmol [M(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]; M = Mo, W) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O,

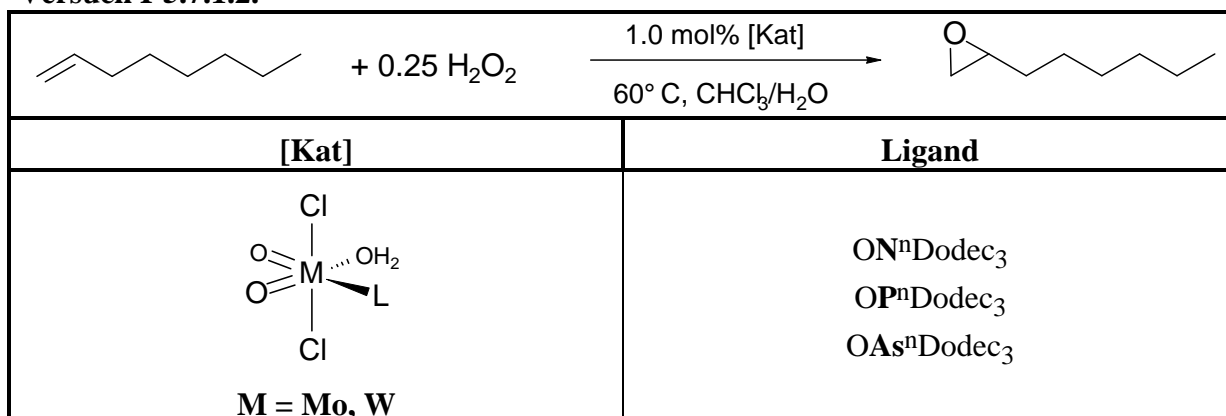
Versuch I-5.7.1.1.


[Kat]	Zeit [h]	H ₂ O ₂ zersetzt [%]	[M]-Gehalt (H ₂ O-Phase) [%]	[E]-Gehalt (N, P, As, Sb (H ₂ O-Phase) [%]
[MoO ₅ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	0	35	< 0.50
	2	3	38	< 0.50
	3	6	49	< 0.50
	4	7	49	< 0.50
	24	47	2	< 0.50
[WO ₅ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	4	77	< 0.50
	2	10	73	< 0.50
	3	16	71	< 0.50
	4	18	69	< 0.50
	24	83	< 0.50	< 0.50
[MoO ₅ (H ₂ O)OP ⁿ Dodec ₃]	1	0	100	< 0.50
	2	2	100	< 0.50
	3	3	100	< 0.50
	4	3	100	< 0.50
	24	33	88	< 0.50
[WO ₅ (H ₂ O)OP ⁿ Dodec ₃]	1	7	93	< 0.50
	2	17	95	< 0.50
	3	26	95	< 0.50
	4	35	95	< 0.50
	24	95	62	< 0.50

[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	0	24	< 0.50
	2	0	23	< 0.50
	3	0	22	< 0.50
	4	0	21	< 0.50
	24	1	0	< 0.50
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] wurde isoliert eingesetzt	1	-	24	< 0.50
	2	-	23	< 0.50
	3	-	23	< 0.50
	4	-	23	< 0.50
	24	-	< 0.50	< 0.50
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	6	48	< 0.50
	2	9	46	< 0.50
	3	24	46	< 0.50
	4	34	44	< 0.50
	24	54	2	< 0.50
[MoO ₅ (H ₂ O)(OSb ⁿ Hexadec ₃)]	24	93	63	1 [Sb]
[WO ₅ (H ₂ O)(OSb ⁿ Hexadec ₃)]	24	84	63	1 [Sb]
[MoO ₅ (H ₂ O)((HO)OAs ⁿ Dodec ₂)]	24	0	< 0.50	< 0.50
[WO ₅ (H ₂ O)((HO)OAs ⁿ Dodec ₂)]	24	4	< 0.50	< 0.50
[MoO ₅ (H ₂ O)((HO)OAs ⁿ Hexadec ₂)]	24	0	18	< 0.50
[WO ₅ (H ₂ O)((HO)OAs ⁿ Hexadec ₂)]	24	92	8	< 0.50

5.7.1.2. Katalysatoren des Typs [M(O)₂Cl₂(H₂O)L]; M = Mo, W

Bei 25°C werden zu jeweils 356 µl Katalysatorstammlösung **VI** bzw. **VII** (89 µmol [M(O)₂Cl₂(dme)]; M = Mo, W) 356 µl Stammlösung **DL-1**, **DL-2** bzw. **DL-3** (89 µmol OEⁿDodec₃; E = N, P, As) gegeben. Die Lösung wird 5 Min. gerührt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol), gelöst in 2 ml CHCl₃, versetzt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

Versuch I-5.7.1.2.


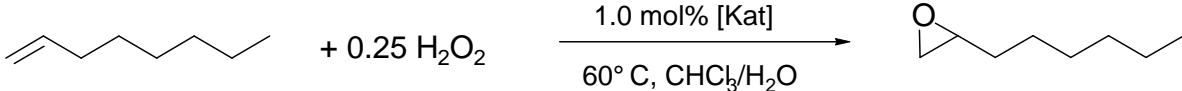
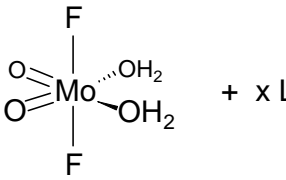
[Kat]	Zeit [h]	H ₂ O ₂ zersetzt [%]	[M]-Gehalt (H ₂ O-Phase) [%]	[As]-Gehalt (H ₂ O-Phase) [%]
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	14	-	-
	2	15	-	-
	3	16	-	-
	4	31	95	< 0.50
	24	82	13	< 0.50
[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)ON ⁿ Dodec ₃]	1	13	-	-
	2	22	-	-
	3	26	-	-
	4	33	74	< 0.50
	24	86	20	< 0.50
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OP ⁿ Dodec ₃]	1	0	-	-
	2	1	-	-
	3	1	-	-
	4	1	97	< 0.50
	24	12	94	< 0.50
[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OP ⁿ Dodec ₃]	1	3	-	-
	2	4	-	-
	3	6	-	-
	4	7	100	< 0.50
	24	37	100	< 0.50
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	0	-	-
	2	0	-	-
	3	1	-	-
	4	2	33	< 0.50
	24	12	100	< 0.50

[WO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	0	-	-
	2	6	-	-
	3	17	-	-
	4	33	66	< 0.50
	24	76	< 0.50	< 0.50

5.7.1.3. Katalysatoren des Typs [Mo(O)₂F₂(H₂O)L]

Bei 25°C werden 53.40, 106.80 bzw. 160.2 mg OAsⁿDodec₃ (89, 178 bzw. 0.267 µmol) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 89 µmol Katalysator (89 µl Stammlösung **IV** bzw. **V**, ([M(O)₂F₂(H₂O)₂]; M = Mo, W) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

Versuch I-5.7.1.3.

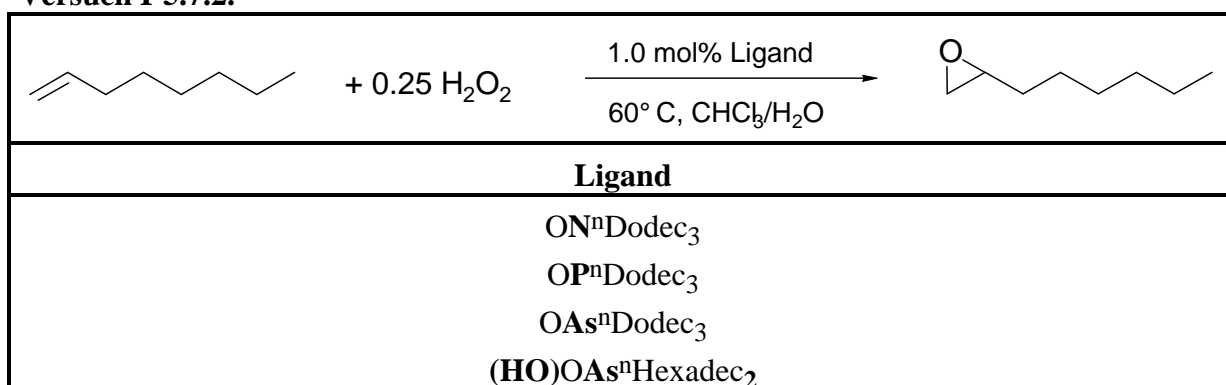
	
[Kat]	Ligand
 x = 1, 2, 3	OAs ⁿ Dodec ₃

[Kat]	Zeit [h]	[Mo]-Gehalt (H₂O-Phase) [%]	[As]-Gehalt (H₂O-Phase) [%]
[Mo(O) ₂ F ₂ (H ₂ O) ₂] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	24	32	< 0.50
[Mo(O) ₂ F ₂ (H ₂ O) ₂] + 2 OAs ⁿ Dodec ₃	24	5	< 0.50
[Mo(O) ₂ F ₂ (H ₂ O) ₂] + 3 OAs ⁿ Dodec ₃	24	1	< 0.50

5.7.2. Freie Liganden ohne Metallkomplex

Bei 25°C werden 89 µmol Ligand (47.20 mg ONⁿDodec₃, 49.40 mg OPⁿDodec₃, 53.40 mg OAsⁿDodec₃ bzw. 49.80 mg (HO)OAsⁿHexadec₂) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet.

Versuch I-5.7.2.



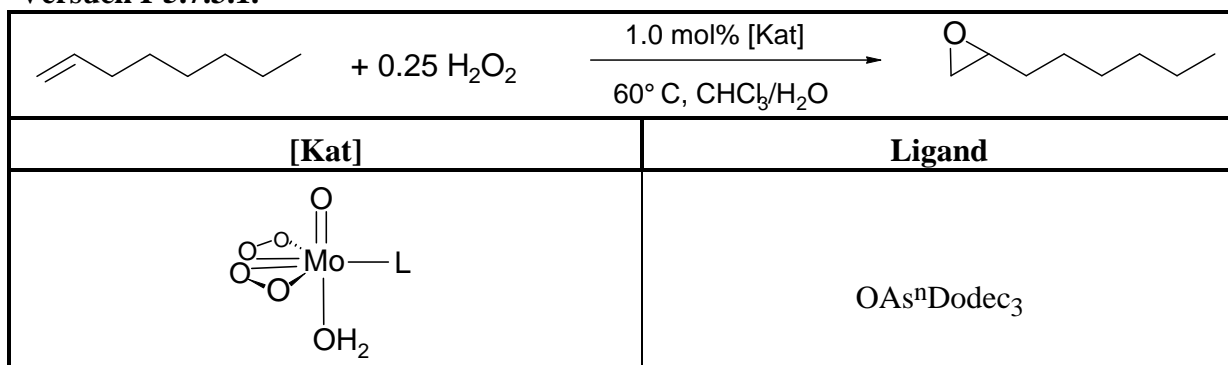
Ligand	Zeit [h]	Umsatz [%]	H ₂ O ₂ zersetzt [%]	[As]-Gehalt (H ₂ O-Phase) [%]
ON ⁿ Dodec ₃	24	0	36	-
OP ⁿ Dodec ₃	24	0	4	-
OAs ⁿ Dodec ₃	24	0	6	< 0.50
(HO)OAs ⁿ Hexadec ₂	24	0	17	< 0.50

5.7.3. Variation des pH-Wertes

5.7.3.1. Zweiphasensystem

Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 µmol) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt. Desweiteren löst man 178 µl Stammlösung **I** ([Mo(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]) und 1.01 g 30%iges H₂O₂ (8.91 mmol) in 2 ml H₂O. Der gewünschte pH-Wert der wässrigen Phase wird durch Zugabe von 2 M H₂SO₄ bzw. KOH eingestellt. Nachdem die organische Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe

Versuch I-5.7.3.1.



[Kat]	Zeit [h]	pH _t = 0	H ₂ O ₂ zersetzt [%]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	24	0.89	20
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	24	1.25	12
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Original-Katalyselösung; ohne Zusatz von Säure o. Base!	24	1.66	1
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	24	2.10	1
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	24	2.87	12
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	24	6.87	94

5.7.3.2. Zweiphasensystem vs. Einphasensystem

Zweiphasensystem

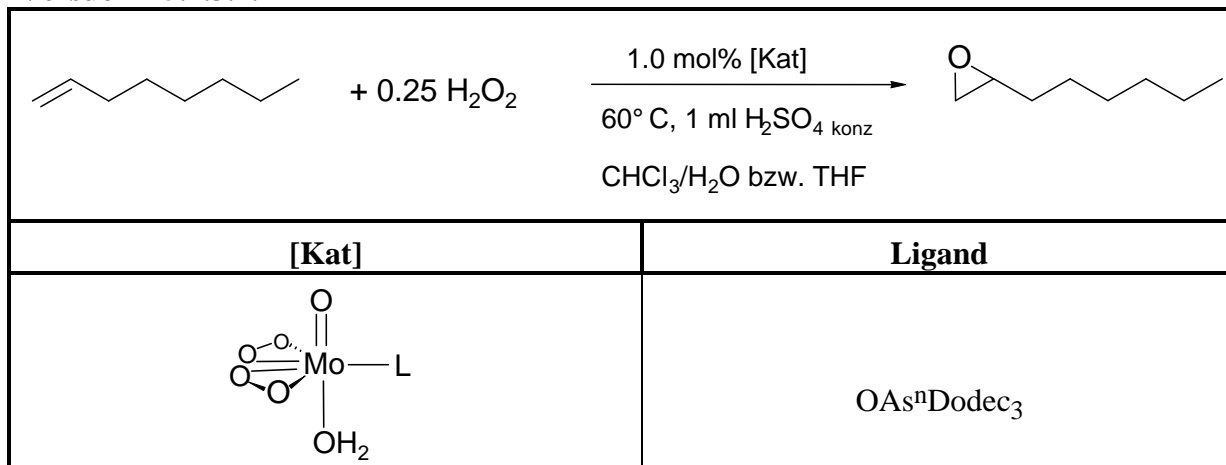
Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 µmol) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 178 µl Stammlösung **I** (89 µmol [Mo(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol, gelöst in 2 ml H₂O) und 1 ml H₂SO₄ konz gestartet.

Einphasensystem

Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 µmol) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 5 ml THF vorgelegt und nach der Zugabe von 178 µl Stammlösung **I** (89 µmol [Mo(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde,

wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H_2O_2 (8.91 mmol, gelöst in 2 ml H_2O) und 1 ml H_2SO_4 konz gestartet.

Versuch I-5.7.3.2.



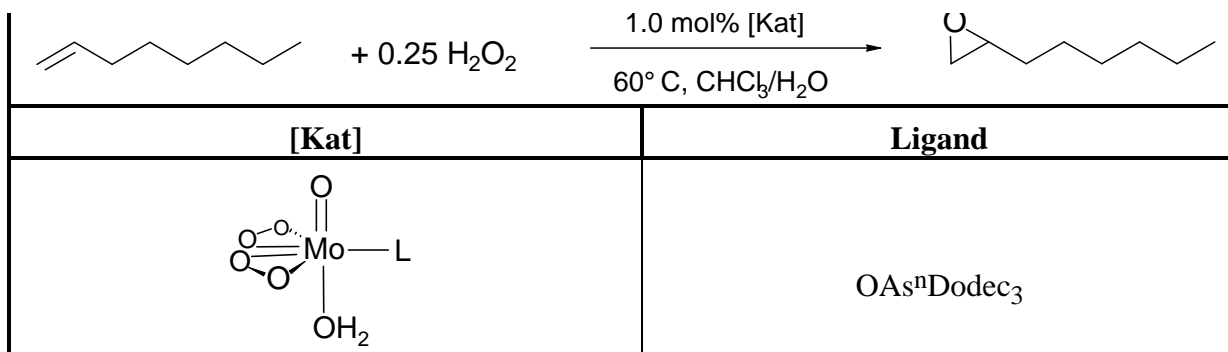
[Kat]	Zeit [h]	H_2O_2 - Zersetzung [%]	[Mo]-Gehalt (H_2O -Phase) [%]	[As]-Gehalt (H_2O -Phase) [%]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Lösungsmittel: CHCl₃/H₂O	24	61	12	1
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Lösungsmittel: THF	24	62	40	21

5.8. Regenerationsfähigkeit des Katalysators

Bei diesen Experimenten wurden die Katalysatoren nach Beendigung eines Katalysezyclus von 24 h im Hochvakuum 12 h lang bei 60°C von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und erneut in der Katalyse eingesetzt.

5.8.1. Katalysator des Mimoun-Typs $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$

Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 µmol) und 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol) in 2 ml CHCl_3 vorgelegt und nach Zugabe von 178 µl Stammlösung **I** (89 µmol $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H_2O_2 (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H_2O , gestartet. Nach 24 h wird der Katalysator, wie oben beschrieben, isoliert und erneut eingesetzt.

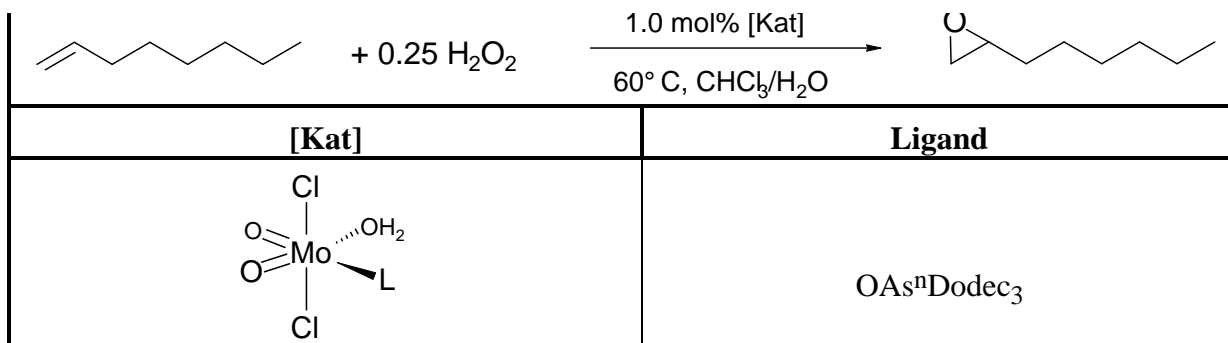


[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 1	24	24	98
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 2	24	24	98
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 3	24	22	98
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 4	24	21	98
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 5	24	15	96
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 6	24	8	97

5.8.2. Katalysatoren des Typs [Mo(O)₂Cl₂(H₂O)₂L]

Bei 25°C werden zu jeweils 356 µl Katalysatorstammlösung **VI** (89 µmol [Mo(O)₂Cl₂(dme)]) 356 µl Stammlösung **DL-3** (89 µmol OAsⁿDodec₃) gegeben. Die Lösung wird 5 Min. gerührt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 3994 mg 1-Octen (35.64 mmol), gelöst in 2 ml CHCl₃, versetzt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H₂O₂ (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet. Nach 24 h wird der Katalysator, wie oben beschrieben, isoliert und erneut eingesetzt.

Versuch I-5.8.2.



[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 1	24	21	98
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 2	24	21	98
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 3	24	21	98
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 4	24	20	98
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 5	24	19	96
[Mo(O) ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] Cyclus 6	24	13	97

5.9. Anwendung der Katalyse für die 1-Octenoxidsynthese im Labormaßstab

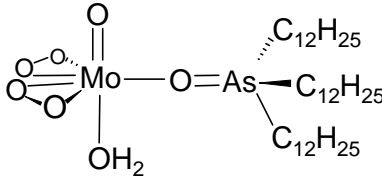
In einen 250 ml Einhalskolben gibt man 260 mg MoO₃ (1.78 mmol), 930 mg (H₂₅C₁₂)₃N (1.78 mmol) und 20 ml Chloroform vor. Nach der Zugabe von 25.20 g H₂O₂ (30%ig, 222.75 mmol) rührt man die Lösung 20 Min. bei 25°C, wobei sich die organische Phase gelb färbt. Danach setzt man 5.00 g 1-Octen hinzu und läßt 24 Stunden bei 25°C rühren. Danach wird das Reaktionsgemisch erneut mit 25.20 g H₂O₂ (30%ig, 222.75 mmol) und 0.47 g NⁿDodec₃ (0.89 mmol) versetzt und wiederum 24 Stunden bei 25 °C gerührt. Die gelbe, organische Phase wird abgetrennt und viermal mit 40 ml H₂O gewaschen. Daraufhin wird die Lösung eingeeengt und die flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle überführt (3 h, 55°C, Hochvakuum).

Die überführte, farblose Lösung wird anschließend fraktionierend über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert (62°C, 17 mbar). Die Ausbeute beträgt 4.74 g (36.97 mmol, 83%).

6. pH-abhängige Verteilung von [Mo(O)(η²-O₂)₂(H₂O)OAsⁿDodec₃] im

Bei 25°C werden 267 mg OAsⁿDodec₃ (445 µmol) in 5 ml CHCl₃ gelöst. Desweiteren löst man 178 µl Stammlösung I (89 µmol [Mo(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]) und 1.01 g 30%iges H₂O₂ (8.91 mmol) in 2 ml H₂O. Der gewünschte pH-Wert der wäßrigen Phase wird durch Zugabe konzentrierter H₂SO₄ eingestellt. Nachdem die organische Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe der wäßrigen Lösung gestartet.

Versuch I-6.

			
pH	Zeit [h]	[Mo]-Gehalt (H ₂ O-Phase) [%]	[As]-Gehalt (H ₂ O-Phase) [%]
1.30	16	19	< 0.50
0.60	16	20	< 0.50
0.15	16	24	< 0.50
-0.14	16	26	< 0.50
-0.40	16	25	< 0.50
-0.67	16	47	< 0.50
-0.93	16	56	< 0.50

J. Metallkomplex-katalysierte Oxidation von Cyclohexanol mittels

Alle Versuche werden analog zu den Epoxidationsexperimenten durchgeführt. Bei allen Experimenten wird der Katalysator, falls nicht anders erwähnt, in situ erzeugt. Als Oxidans wird 30%iges H_2O_2 verwendet. Das Volumenverhältnis im Zweiphasensystem beträgt jeweils 6 : 3 (organische Phase / wäßrige Phase). Als interner GC-Standard (IST) dient Dibutylether. Er wird jeweils vor Katalysebeginn als CHCl_3 -IST-Stammlösung zugesetzt. Die IST-Stammlösung erhält man, indem 5.00 g Dibutylether mit Chloroform auf 10 ml aufgefüllt werden. Das Volumen der IST-Lösung beträgt 0.50 ml (1.92 mmol IST) und wird mittels einer auf Chloroform geeichten Eppendorfpipette zugetropft.

1. Variation des Katalysator-Komplexes

1.1. Cyclohexanol : H_2O_2 = 4 : 1

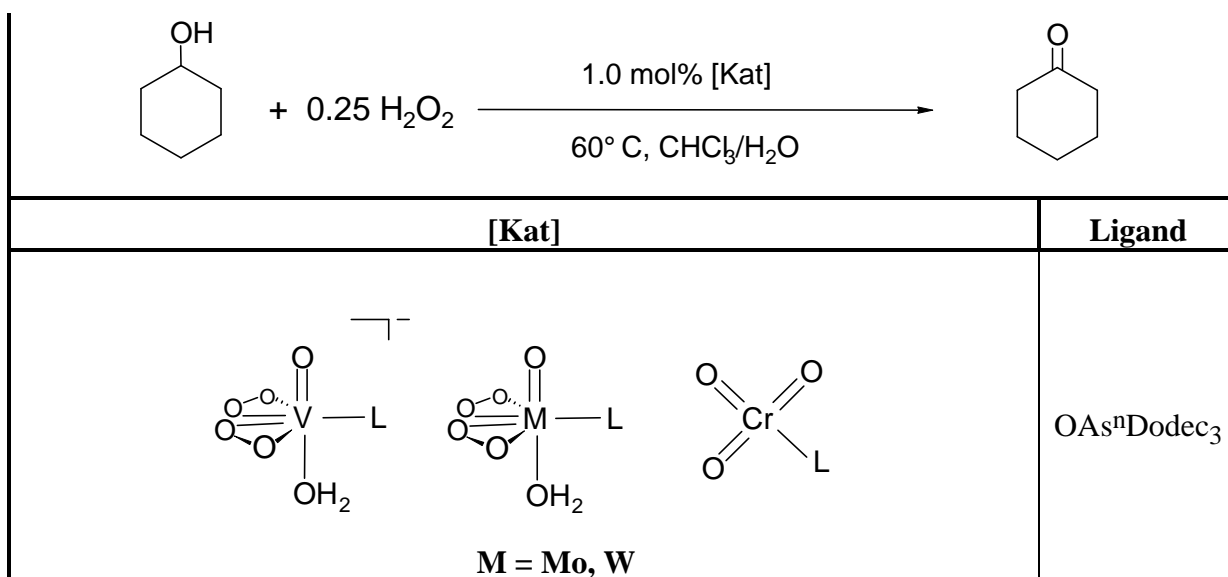


Bei 25°C werden 53.40 mg $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ (89 μmol) und 3566 mg Cyclohexanol (35.64 mmol) in 2 ml CHCl_3 vorgelegt und nach Zugabe von 89 μmol Katalysator (178 μl Stammlösung **I** bzw. **III**, 180 μl Stammlösung **II**, $[\text{M}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{n-}$; $\text{M} = \text{V, Mo, W}$; $n = 0, 1$) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H_2O_2 (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H_2O , gestartet.



Zu 356 μl Katalysatorstammlösung **VIII** (89 μmol $[\text{CrO}_3(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$) gibt man 3566 mg Cyclohexanol (35.64 mmol), gelöst in 2 ml CHCl_3 . Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 1.01 g 30%igem H_2O_2 (8.91 mmol), gelöst in 2 ml H_2O , gestartet.

Versuch J-1.1.



[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	4	1	99	4	1
	24	2	99	8	0
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	4	2	100	8	2
	24	3	99	12	1
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	4	2	100	8	2
	24	4	98	16	1
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + [MeNOct ₃]Cl	4	1	100	4	1
	24	5	99	20	1
[CrO ₃ (OAs ⁿ Dodec ₃)]	4	2	99	8	2
	24	4	99	16	1

1.2. Cyclohexanol : H₂O₂ = 1 : 4



Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 μmol) und 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und nach Zugabe von 89 μmol Katalysator (178 μl Stammlösung **I** bzw. **III**; 180 μl Stammlösung **II**, [M(O)(η²-O₂)₂(H₂O)₂]ⁿ⁻; M = V, Mo, W; n = 0, 1) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 µmol) und 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 89 µmol Katalysator (89 µl Stammlösung **IV** bzw. **V** [M(O)₂F₂(H₂O)₂]; M = Mo, W) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

[M(O)₂Cl₂(H₂O)OAsⁿDodec₃] (M = Mo, W)

Bei 25°C werden zu jeweils 356 µl Katalysatorstammlösung **VI** bzw. **VII** (89 µmol [M(O)₂Cl₂(dme)]); M = Mo, W) 356 µl Stammlösung **DL-3** (89 µmol OAsⁿDodec₃) gegeben. Die Lösung wird 5 Min. gerührt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol), gelöst in 4 ml CHCl₃, versetzt. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

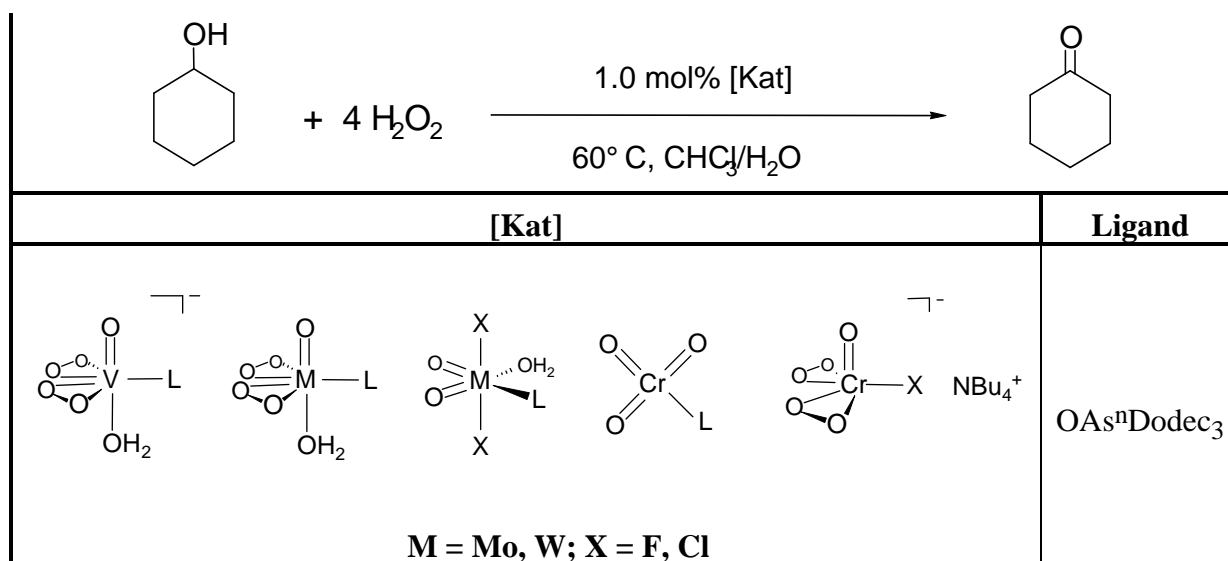
[CrO₃(OAsⁿDodec₃)]

Variante A: Zu 356 µl Katalysatorstammlösung **VIII** (89 µmol [CrO₃(OAsⁿDodec₃)]) gibt man 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol), gelöst in 4 ml CHCl₃. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

Variante B: Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 µmol) und 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 89 µmol Katalysator (178 µl Stammlösung **X** [K₂Cr₂O₇]) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

[NBu₄][Cr(O)(η²-O₂)₂X]; X = F, Cl

Bei 25°C werden 89 µmol Katalysator **K23** bzw. **K24** (35.00 mg [NBu₄][Cr(O)(η²-O₂)₂F] bzw. 36.40 mg [NBu₄][Cr(O)(η²-O₂)₂Cl]) und 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.



[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	2	2	99	2	1
	3	2	98	2	1
	4	2	99	2	1
	24	3	97	3	0
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	2	4	100	4	2
	3	5	99	5	2
	4	5	98	5	1
	24	31	99	31	1
[MoO ₂ F ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	2	2	100	2	1
	3	2	100	2	1
	4	2	99	2	1
	24	4	99	4	0
[WO ₂ F ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	2	6	100	6	3
	3	7	99	7	2
	4	8	99	8	2
	24	31	99	31	1
[MoO ₂ Cl ₂ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	2	1	98	1	1
	3	2	98	2	1
	4	3	99	3	1
	24	6	98	6	0

	3	5	99	5	2
	4	8	100	8	2
	24	26	98	26	1
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	2	2	100	2	1
	3	3	99	3	1
	4	4	99	4	1
	24	20	97	20	1
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + [MeNOct ₃]Cl	2	1	99	1	1
	3	2	99	2	1
	4	3	99	3	1
	24	20	97	20	1
[NBu ₄][CrO ₅ F]	2	8	100	8	4
	3	8	98	8	2
	4	9	97	9	2
	24	15	95	15	1
[NBu ₄][CrO ₅ Cl]	2	9	99	9	5
	3	10	99	10	3
	4	11	97	11	3
	24	20	97	20	1
[CrO ₃ (OAs ⁿ Dodec ₃)] Variante A (CrO ₃)	2	9	100	9	5
	3	9	99	9	3
	4	10	98	10	3
	24	11	98	11	0
[CrO ₃ (OAs ⁿ Dodec ₃)] Variante B (K ₂ Cr ₂ O ₇)	2	10	99	10	5
	3	12	100	12	4
	4	13	98	13	3
	24	20	98	20	1

2. Einfluß von TEMPO auf die Katalyse

[Mo(O)(η²-O₂)₂(H₂O)OAsⁿDodec₃] + TEMPO

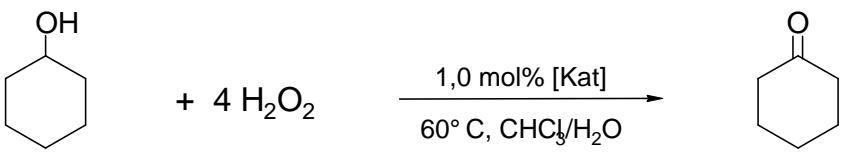
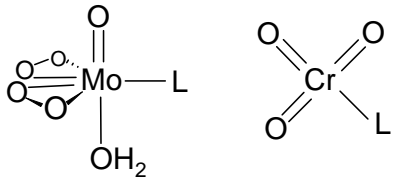
Bei 25°C werden 53.40 mg OAsⁿDodec₃ (89 µmol), 13.90 mg TEMPO (89 µmol) und 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 89 µmol des Katalysators (178 µl Stammlösung **I** ([Mo(O)(η²-O₂)₂(H₂O)OAsⁿDodec₃)] 5 Min. gerührt.

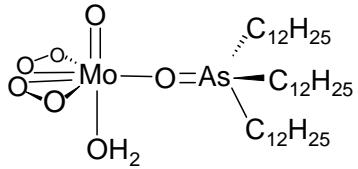
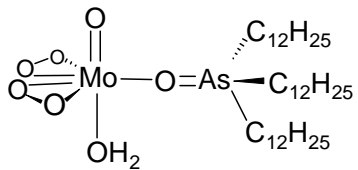
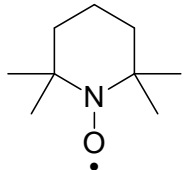
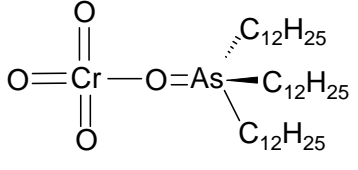
Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

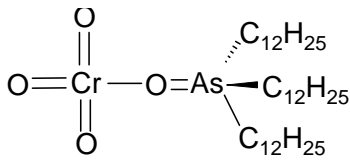
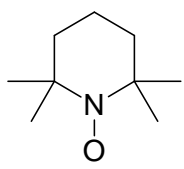
[CrO₃(OAsⁿDodec₃)]

Zu 356 µl Katalysatorstammlösung **VIII** (89 µmol [CrO₃(OAsⁿDodec₃)]) gibt man 13.9 mg TEMPO (89 µmol) und 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol), gelöst in 4 ml CHCl₃. Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

Versuch J-2.

	
[Kat]	Ligand
	OAs ⁿ Dodec ₃

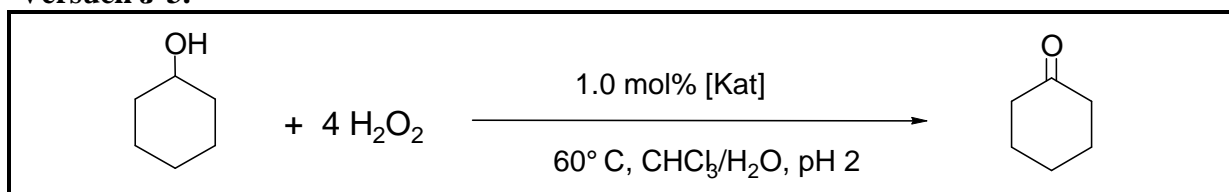
[Kat]	Additiv	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]
	-	2	2	99
		3	2	98
		4	2	99
		24	3	97
		2	1	98
		3	2	98
		4	2	98
		24	4	98
	-	2	9	100
		3	9	99
		4	10	98
		24	11	98

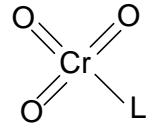
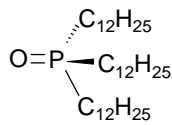
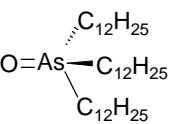
		2	7	99
		3	7	97
		4	8	97
		24	12	96

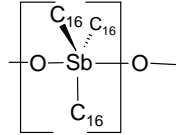
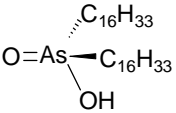
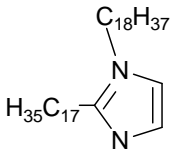
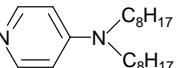
3. Variation des Liganden

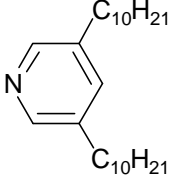
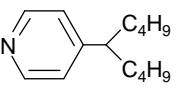
Variante A: Zu 356 μl Katalysatorstammlösung **VIII** bzw. **XI-XVII** (89 μmol $[\text{CrO}_3\text{L}]$; L siehe Variante B) gibt man 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol), gelöst in 4 ml CHCl_3 . Nachdem die Lösung unter Rühren auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H_2O_2 (35.64 mmol) gestartet. Mit Beginn der Katalyse färbt sich die organische Phase violett, während die wäßrige Phase entfärbt wird.

Variante B: Bei 25°C werden 89 μmol Ligand (47.90 mg $\text{ON}^n\text{Dodec}_3$, 49.40 mg $\text{OP}^n\text{Dodec}_3$, 53.40 mg $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$, 49.80 mg $(\text{HO})\text{OAs}^n\text{Hexadec}_2$, 72.50 mg $(\text{OSb}^n\text{Hexadec}_3)_n$, 49.80 mg 1- $^n\text{Octadec}$ -2- $^n\text{heptadec}$ -imidazol, 18.30 mg 4- $^i\text{Nonyl}$ -pyridin, 32.10 mg 3,5-Di- ^ndec -pyridin bzw. 30.50 mg 4-($^n\text{Oct}_2$)-pyridin) und 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol) in 4 ml CHCl_3 vorgelegt und nach der Zugabe von 89 μmol Katalysator (178 μl Stammlösung **X** $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$, 89 μmol) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H_2O_2 (35.64 mmol) gestartet. Mit Beginn der Katalyse färbt sich die organische Phase violett, während die wäßrige Phase entfärbt wird.

Versuch J-3.


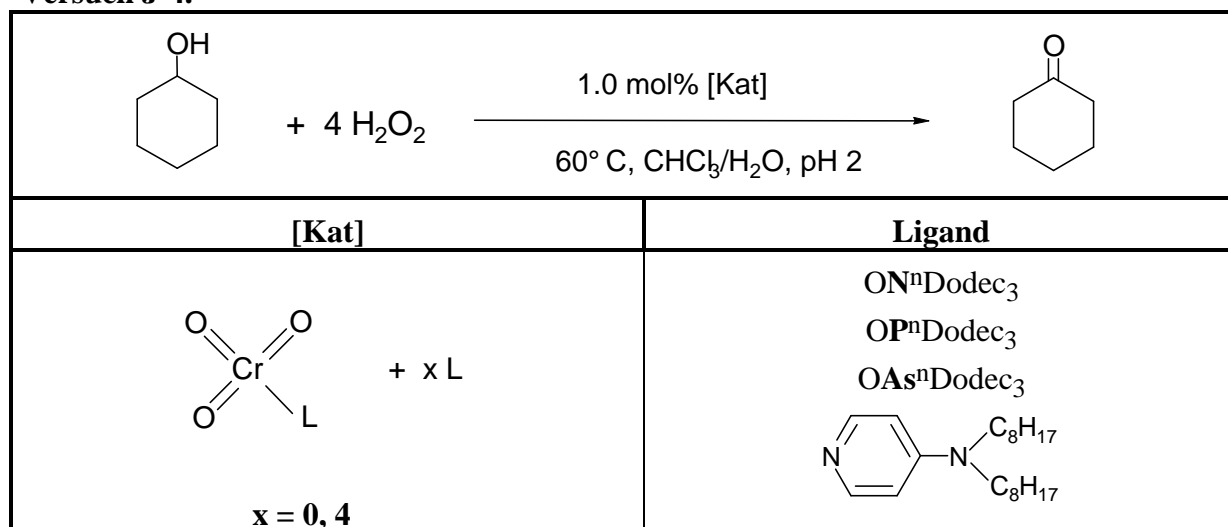
[Kat]	Variante	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
	A	2	7	99	7	4
		3	8	99	8	3
		4	8	98	8	2
		24	9	98	9	0
	B	2	11	99	11	6
		3	11	97	11	4
		4	11	98	11	3
		24	11	97	11	0
	A	2	5	100	5	3
		3	6	98	6	2
		4	7	98	7	2
		24	8	98	8	0
	B	2	8	98	8	4
		3	8	98	8	3
		4	8	99	8	2
		24	8	96	8	0
	A	2	9	100	9	5
		3	9	99	9	3
		4	10	98	10	3
		24	11	98	11	0
	B	2	10	99	10	5
		3	12	100	12	4
		4	13	98	13	3
		24	20	98	20	1

	A	2	4	97	4	2
		3	4	99	4	1
		4	5	98	5	1
		24	6	96	6	0
	B	2	-	-	-	-
		3	-	-	-	-
		4	-	-	-	-
		24	-	-	-	-
	A	2	5	100	5	3
		3	5	99	5	2
		4	5	100	5	1
		24	6	99	6	0
	B	2	8	99	8	4
		3	9	99	9	3
		4	10	97	10	3
		24	14	97	14	1
	A	2	7	100	7	4
		3	8	98	8	3
		4	8	96	8	2
		24	9	97	9	0
	B	2	12	99	12	6
		3	13	100	13	4
		4	14	99	14	4
		24	17	98	17	1
	A	2	-	-	-	-
		3	-	-	-	-
		4	-	-	-	-
		24	-	-	-	-
	B	2	9	98	9	5
		3	11	97	11	4
		4	12	97	12	3
		24	16	97	16	1

	A	2	5	97	5	3
		3	5	98	5	2
		4	6	98	6	2
		24	6	98	6	0
	B	2	7	99	7	4
		3	8	100	8	3
		4	9	98	9	2
		24	11	99	11	0
	A	2	6	99	6	3
		3	7	97	7	2
		4	7	97	7	2
		24	8	97	8	0
	B	2	8	98	8	4
		3	9	99	9	3
		4	10	99	10	3
		24	11	98	11	0

4. Variation der Ligandäquivalente

Bei 25°C werden 89 bzw. 445 µmol Ligand (47.90 bzw. 239.50 mg ONⁿDodec₃, 49.40 bzw. 247 mg OPⁿDodec₃, 53.40 bzw. 267 mg OAsⁿDodec₃, 30.50 bzw. 152.50 mg 4-(NⁿOct₂)-pyridin) und 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und nach Zugabe von 89 µmol des Katalysators (178 µl Stammlösung **X** [K₂Cr₂O₇]) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet. Mit Beginn der Katalyse färbt sich die organische Phase violett, während die wässrige Phase entfärbt wird.

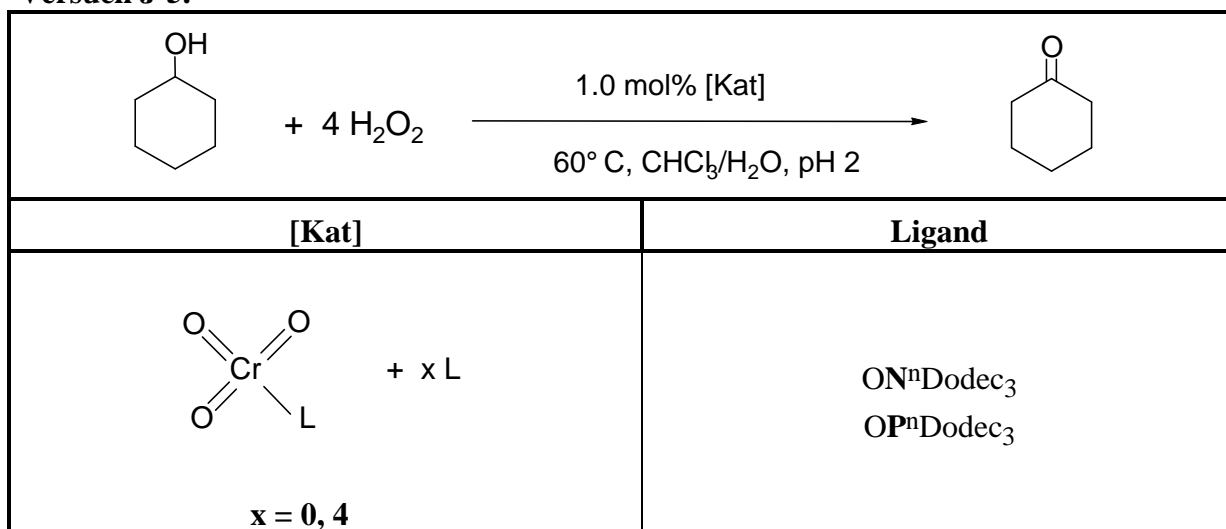
Versuch J-4.


[Kat]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Produkt-Selekt. [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[CrO ₃ (ON ⁿ Dodec ₃)]	2	11	99	11	6
	4	11	98	11	3
	24	11	97	11	0
[CrO ₃ (ON ⁿ Dodec ₃)] + 4 ON ⁿ Dodec ₃	2	13	99	13	7
	4	14	97	14	4
	24	14	96	14	1
[CrO ₃ (OP ⁿ Dodec ₃)]	2	7	98	7	4
	4	8	99	8	2
	24	8	96	8	0
[CrO ₃ (OP ⁿ Dodec ₃)] + 4 OP ⁿ Dodec ₃	2	6	100	6	3
	4	7	97	7	2
	24	7	97	7	0
[CrO ₃ (OAs ⁿ Dodec ₃)]	2	10	99	10	5
	4	13	98	13	3
	24	20	98	20	1
[CrO ₃ (OAs ⁿ Dodec ₃)] + 4 OAs ⁿ Dodec ₃	2	18	100	18	9
	4	21	98	21	5
	24	26	98	26	1
[CrO ₃ (4-(ⁿ Oct ₂ N-pyridin))]	2	9	98	9	5
	4	12	97	12	3
	24	16	97	16	1
[CrO ₃ (4-(N ⁿ Oct ₂)-pyridin)]	2	12	98	12	6
	4	16	98	16	4

5. H₂O₂-Zersetzung und Metallverteilung der Chromkatalysatoren nach beendeter Katalyse

Bei 25°C werden 89 bzw. 445 µmol Ligand (47.9 bzw. 239.5 mg ONⁿDodec₃, 49.4 bzw. 247 mg OPⁿDodec₃) und 891 mg Cyclohexanol (8.91 mmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und nach Zugabe von 89 µmol Katalysator (178 µl Stammlösung **X** [K₂Cr₂O₇]) 5 Min. gerührt. Nachdem die Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 4.04 g 30%igem H₂O₂ (35.64 mmol) gestartet.

Versuch J-5.



[Kat]	Zeit [h]	H ₂ O ₂ zersetzt [%]	[Cr]-Gehalt (H ₂ O-Phase) [%]
[CrO ₃ (ON ⁿ Dodec ₃)]	24	82	72
[CrO ₃ (ON ⁿ Dodec ₃)] + 4 ON ⁿ Dodec ₃	24	95	87
[CrO ₃ (OP ⁿ Dodec ₃)]	24	93	66
[CrO ₃ (OP ⁿ Dodec ₃)] + 4 OP ⁿ Dodec ₃	24	95	44

6. Untersuchung zur Ligandstabilität gegenüber Chrom(VI) unter katalytischen Bedingungen

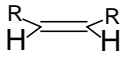
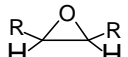
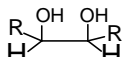

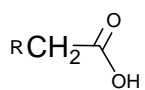
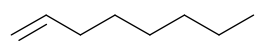
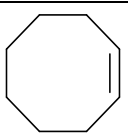
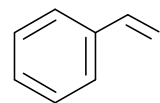
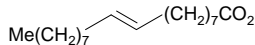
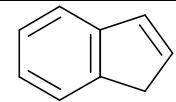
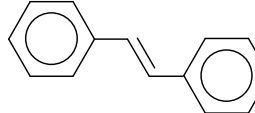
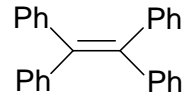
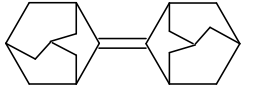
Bei 25°C werden 534 mg OAsⁿDodec₃ (891 µmol) in 4 ml CHCl₃ vorgelegt und nach der Zugabe von 36 µl Stammlösung **X** (0.018 mmol [K₂Cr₂O₇]) 5 Min. gerührt. Anschließend werden 404 mg 30%iges H₂O₂ (3.564 mmol) zugetropft und die Reaktionslösung bei 60°C 24 h gerührt.

Versuch J-6.

$4 \text{ H}_2\text{O}_2 + \text{O}=\text{As} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \nearrow \text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \searrow \text{C}_{12}\text{H}_{25} \end{array} \xrightarrow[60^\circ \text{ C, CHCl}_3/\text{H}_2\text{O, 24 h}]{2.0 \text{ mol\% K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$		
Zeit [h]	[As]-Gehalt (H ₂ O-Phase) [%]	[Cr]-Gehalt (H ₂ O-Phase) [%]
24	13	8

K. Mimoun-Komplex-katalysierte Olefinspaltung mittels H₂O₂

Alle Reaktionsmischungen der Versuche werden GC-MS-spektrometrisch, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch analysiert. Für die GC-MS-Untersuchung wird die Probe vorher nach einer Methode von H. Vorbrüggen verestert^[191]. Um die ¹H-NMR-Spektroskopie als quantitative Analysemöglichkeit nutzen zu können, wird der Katalyselösung nach Beendigung der Reaktion 1,3-Bromnitrobenzol als interner Standard zugesetzt. 1,3-Bromnitrobenzol wird dabei als Feststoff in einer Menge 360 mg (1.78 mmol) zugesetzt. Die einzelnen Edukte und Produkte wurden anhand folgender charakteristische ¹H-NMR-Signale identifiziert und quantitativ bestimmt.

¹ H-NMR-Shift	Olefin	Epoxid	Diol	Aldehyd	Carbonsäure
	δ  [ppm]	δ  [ppm]	δ  [ppm]	δ  [ppm]	δ  [ppm]
Olefin					
	4.89 (t) + 5.74 (m)	2.41 (m) + 2.68 (m) + 2.85 (br)	3.56 (br)	-	2.26 (t)
	5.60 (m)	2.84 (m)	3.44 (m)	-	2.25 (t)
	5.28 (d) + 5.81 (d) + 6.73 (q)	2.85 (m) (CH)	3.62 (m) + 4.80 (q)	9.90 (s)	8.1 (m) (2-CH _{ar})
	5.30 (m)	2.81 (m)	3.51 (br)	-	2.21 (t)*
	6.67 (d) + 7.06 (d)	2.94 (m) + 3.20 (m)	4.39 (d) + 4.91 (d)	-	3.91 (s)
	7.03 (s)	3.97 (s)	-	-	-
	7.17 (m) (4-CH _{ar})	74.5 (¹³ C-NMR!)	-	-	-
	2.88 (s) (α-CH)	73.6 (¹³ C-NMR!)	-	-	-

*Die Berechnung der durch oxidative Spaltung entstandenen Carbonsäuren ist im Falle der Ölsäure nur indirekt möglich, da das charakteristische Signal, der zur Carboxyl-Funktion α-ständigen Protonen Anteile des Edukts und der beiden Spaltungsprodukte Nonansäure und 1,9-Nonandisäure enthält. Mit Hilfe des Methyl-Signals (0.78 ppm (t)) läßt sich die Größe des durch die Spaltungsprodukte bedingten Integrals dennoch wie folgt berechnen:

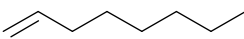
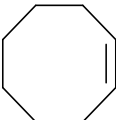
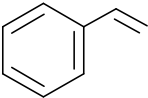
$$\int (\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_{\text{Produkte}} = 1.5 \{ \int (\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_{\text{Gesamt}} - 2/3 \int (\text{CH}_3) \}$$

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, daß erst bei sehr niedrigen pH-Werten ($\text{pH} < 0$) eine Olefinspaltung eintritt. In Anlehnung an Versuch **I-5.6**, wird für die Katalyse ein pH-Wert von -0.4 eingestellt, um somit ein Optimum an Selektivität und Aktivität zu erreichen.

1. Spaltungsversuche ohne Katalysator

Bei 25°C werden 8.91 mmol Olefin (980 mg Cycloocten, 998 mg 1-Octen, 2.52 g Ölsäure bzw. 927 mg Styrol) in 4 ml CHCl_3 vorgelegt. Desweiteren werden 6.06 g 30%iges H_2O_2 (53.46 mmol) durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von -0.4 eingestellt. Nachdem die organische Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe der wäßrigen Lösung gestartet.

Versuch K-1.

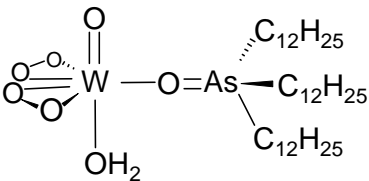
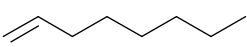
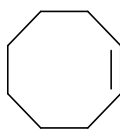
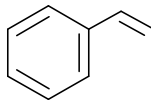
$\text{Olefin} + 6 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}, 60^\circ \text{C}]{\text{pH } -0.4, 24 \text{ h}} \text{ // } \rightarrow$		
Olefin	Zeit [h]	Umsatz [%]
	24	-
	24	-
	24	-
$\text{Me}(\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{CO}_2\text{H}$	24	-

2. Spaltungsversuche mit $[\text{W}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ als Katalysator

Bei 25°C werden 106.80 mg $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ (178 μmol) und 8.91 mmol Olefin (980 mg Cycloocten, 998 mg 1-Octen, 2.52 g Ölsäure bzw. 927 mg Styrol) in 4 ml CHCl_3 vorgelegt.

30%igem H_2O_2 (53.46 mmol) durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von -0.4 eingestellt. Nachdem die organische Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe der wäßrigen Lösung gestartet.

Versuch K-2.

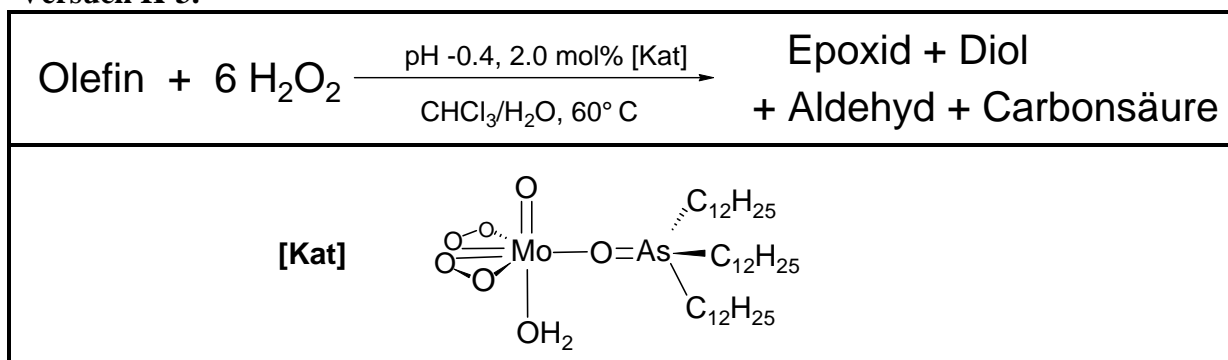
$\text{Olefin} + 6 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}, 60^\circ\text{C}]{\text{pH -0.4, 2.0 mol\% [Kat]}} \text{Epoxid} + \text{Diol} + \text{Aldehyd} + \text{Carbonsäure}$						
<p>[Kat]</p> 						
Olefin	Zeit [h]	Umsatz [%]	Epoxid [%]	Diol [%]	Aldehyd [%]	Carbonsäure [%]
	24	76	-	50 (66)	-	10 (13)
	24	100	48 (48)	6 (6)	-	-
	24	100	-	32 (32)	-	53 (53)
$\text{Me}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	24	100	-	64 (64)	-	13 (13)

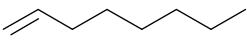
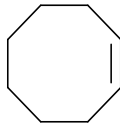
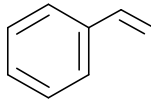
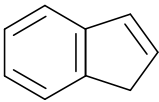
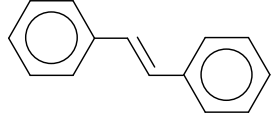
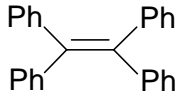
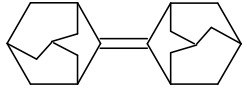
in Klammern aufgeführte Werte geben die Selektivität an

3. Spaltungsversuche mit $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^2\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ als Katalysator

Bei 25°C werden 106.80 mg $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ (178 μmol) und 8.91 mmol Olefin (980 mg Cycloocten, 998 mg 1-Octen, 2.52 g Ölsäure, 927 mg Styrol, 1.04 g Inden, 1.61 g trans-Stilben, 2.98 g Tetraphenylethylen bzw. 2.39 g Adamantyl-adamantyliden) in 4 ml CHCl_3 vorgelegt. Desweiteren wird eine Lösung von 356 μl Stammlösung **I** (178 μmol [**Mo**]) in 6.06 g 30%igem H_2O_2 (53.46 mmol) durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von -0.4 eingestellt. Nachdem die organische Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe der wäßrigen Lösung gestartet.

Versuch K-3.



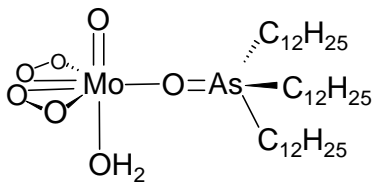
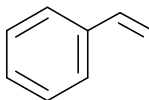
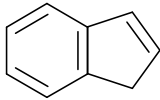
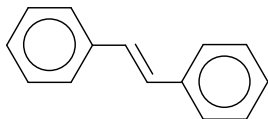
Olefin	Zeit [h]	Umsatz [%]	Epoxid [%]	Diol [%]	Aldehyd [%]	Carbonsäure [%]
	8 24	56 85	- 3 (3)	38 (68) 57 (67)	- -	1 (2) 4 (5)
	8 24	100 100	96 (96) 57 (57)	2 (2) 9 (9)	- -	- -
	8 24	58 97	- -	28 (48) 50 (51)	1 (2) 5 (5)	22 (37) 26 (27)
$\text{Me}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	8 24	95 100	- -	55 (58) 85 (85)	- -	- 7 (7)
	24	100	-	40 (40)	-	15 (15)
	24	12	12 (100)	-	-	-
	24	-	-	-	-	-
	24	100	100 (100)	-	-	-

in Klammern aufgeführte Werte geben die Selektivität an

4. Spaltungsversuche mit $[\text{Mo}(\text{O})(\eta^4\text{-O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OAs}^n\text{Dodec}_3)]$ als Katalysator und MeOH als organisches Lösungsmittel

Bei 25°C werden 106.80 mg $\text{OAs}^n\text{Dodec}_3$ (178 μmol) und 8.91 mmol Olefin (927 mg Styrol, 1.04 g Inden bzw. 1.61 g trans-Stilben) in 6 ml MeOH vorgelegt. Desweiteren wird eine Lösung von 356 μl Stammlösung **I** (178 μmol $[\text{Mo}]$) in 6.06 g 30%igem H_2O_2 (53.46 mmol) durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von -0.4 eingestellt. Nachdem die organische Lösung auf 60°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe der wäßrigen Lösung gestartet.

Versuch K-4.

$\text{Olefin} + 6 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O/MeOH, 60}^\circ\text{C}]{\text{pH -0.4, 2.0 mol\% [Kat]}} \text{Epoxid} + \text{Diol} + \text{Aldehyd} + \text{Carbonsäure}$							
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 10px;">[Kat]</div>  </div>							
Olefin	Zeit [h]	Umsatz [%]	Epoxid [%]	Diol [%]	Aldehyd [%]	Carbon-säure [%]	1,2-Di-methoxy-ethan [%]
	24	62	-	10 (16)	-	-	22 (35)
	24	100	-	22 (22)	-	-	20 (20)
	24	-	-	-	-	-	-

in Klammern aufgeführte Werte geben die Selektivität an

5. **Spaltungsversuche ohne zusätzliches organisches Lösungsmittel mit $[M(O)(\eta^2-O_2)_2(H_2O)(OAs^nDodec_3)]$ als Katalysator; M = Mo, W**

Bei 25°C werden 106.80 mg OAs^nDodec_3 (178 μ mol) und 8.91 mmol Olefin (980 mg Cycloocten, 998 mg 1-Octen, 2.52 g Ölsäure, 927 mg Styrol bzw. 1.04 g Inden) vorgelegt. Desweiteren wird eine Lösung von 356 μ l Stammlösung **I** bzw. 360 μ l Stammlösung **II** (178 μ mol [M]; M = Mo, W) in 6.06 g 30%igem H_2O_2 (53.46 mmol) durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von -0.4 eingestellt. Nachdem die organische Lösung auf 90°C temperiert wurde, wird die Reaktion durch Zugabe der wäßrigen Lösung gestartet.

Versuch K-5.

$\text{Olefin} + 6 H_2O_2 \xrightarrow[90^\circ C]{pH -0.4, 2.0 \text{ mol\% [Kat]}} \text{Epoxid + Diol} + \text{Aldehyd + Carbonsäure}$							
<div style="text-align: center;"> <p>[Kat]</p> <p>M = Mo, W</p> </div>							
Olefin	[M]	Zeit [h]	Umsatz [%]	Epoxid [%]	Diol [%]	Aldehyd [%]	Carbonsäure [%]
	Mo	24	100	-	25 (25)	-	39 (39)
	W	24	100	-	25 (25)	-	38 (38)
	Mo	24	100	-	8 (8)	-	15 (15)
	W	24	100	-	8 (8)	-	20 (20)
	Mo	24	100	-	26 (26)	-	27 (27)
	W	24	100	-	1 (1)	-	63 (63)
	Mo	24	100	-	18 (18)	< 1	24 (24)
	W	24	100	-	10 (10)	-	29 (29)
	Mo	24	100	-	-	-	4 (4)
	W	24	100	-	-	-	2 (2)

in Klammern aufgeführte Werte geben die Selektivität an

L. d^0 -Metallkomplex-katalysierte Bromperoxidation mittels H_2O_2 und Br^-

Die Analyse der Reaktionsproben erfolgt gaschromatographisch mit Dibutylether (0.40 mmol) als internem Standard (IST) (siehe Kap. VI.I) und 1H -NMR-spektroskopisch mit 1,3-Bromnitrobenzol (0.40 mmol) als IST (siehe Kap. VI.K).

Die Produktselektivität, wenn sie nicht extra aufgeführt wird, beträgt 100%. Der Umsatz entspricht daher auch der Produktausbeute.

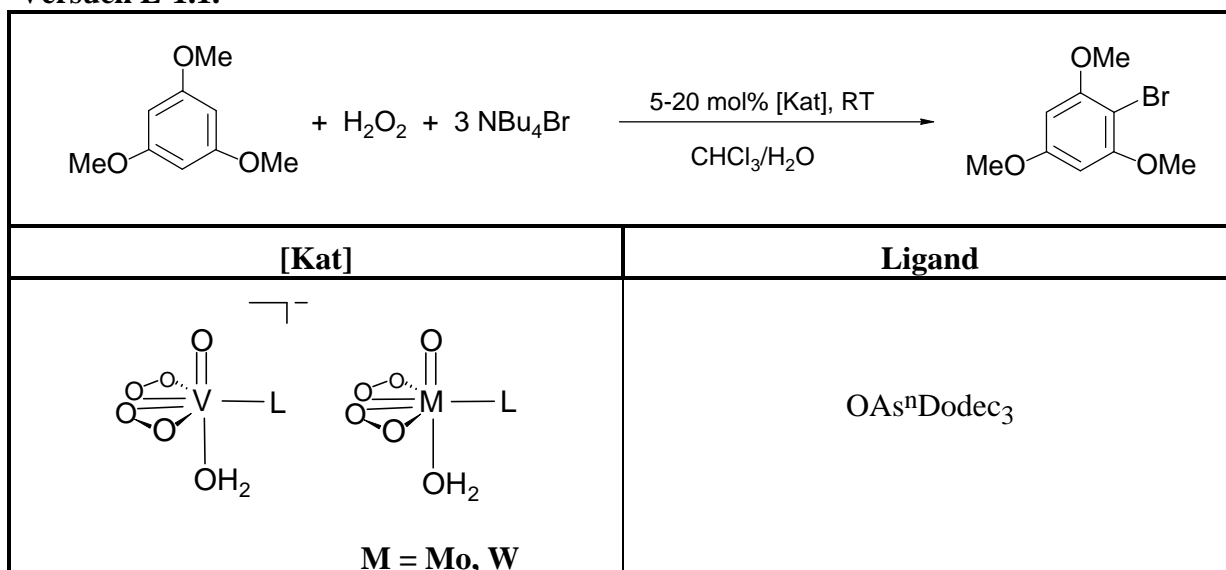
1. Katalyse unter Einsatz von $[N^nBu_4]Br$ als Bromidquelle

1.1. Variation des Katalysators und dessen Konzentration

Bei 25°C werden OAs^nDodec_3 (siehe Tabelle), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 1.93 g $[N^nBu_4]Br$ (6.00 mmol) in 10 ml $CHCl_3$ vorgelegt. Nach Zugabe der Katalysatorstammlösung (siehe Tabelle) wird die Reaktion durch Zugabe von 226.70 mg 30%igem H_2O_2 (2.00 mmol), gelöst in 2 ml H_2O , gestartet. Mit Beginn der Katalyse färbt sich die organische Phase gelbbraun und entfärbt sich wieder mit fortschreitender Reaktionsdauer.

[Kat]	Stoffmenge Kat. [mmol/mol%]	OAs^nDodec_3 [mg]	Stammlösung (I-III) [μl]
$MoO_5OAs^nDodec_3$ (Stammlösung I)	0.10/5	59.90	200
	0.20/10	119.80	400
	0.40/20	239.60	800
$WO_5OAs^nDodec_3$ (Stammlösung II)	0.10/5	59.90	201
	0.20/10	119.80	403
	0.40/20	239.60	806
$K[VO_5OAs^nDodec_3]$ (Stammlösung III)	0.10/5	59.90	200
	0.20/10	119.80	400
	0.40/20	239.60	800

Versuch L-1.1.



[Kat]	[Kat] [mol%]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	5	1	12	2	2
		3	13	2	1
		5	13	2	0
	10	0.5	16	2	4
		1	17	2	2
		2	18	2	1
		4	18	2	1
		24	-	-	-
	20	0.5	25	1	2
		1	25	1	1
		2	25	1	1
		4	27	1	0
		24	34	2	0

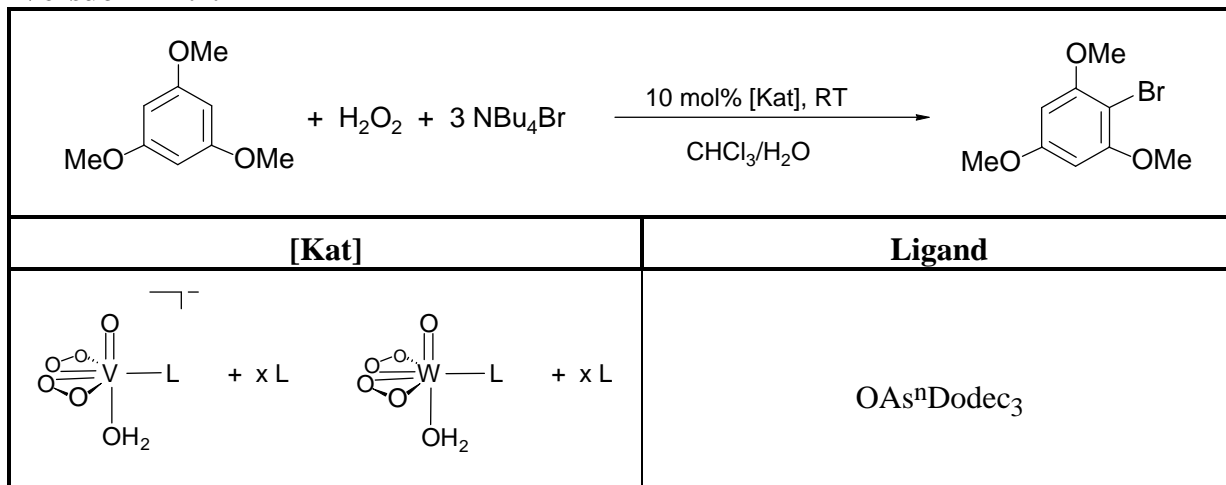
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	5	1	16	3	3
		3	18	3	1
		5	21	4	0
	10	0.5	14	1	2
		1	15	2	2
		2	18	2	1
		4	19	2	1
		24	21	2	0
	20	0.5	25	1	2
		1	25	1	1
		2	26	1	1
		4	28	1	0
		24	40	8	0
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	5	1	3	1	1
		3	5	1	0
		5	7	1	0
	10	0.5	4	0	0
		1	4	0	0
		2	5	1	1
		4	6	1	0
		24	9	1	0
	20	0.5	4	0	0
		1	6	0	0
		2	7	0	0
		4	8	0	0
		24	13	1	0

1.2. Variation der Ligandäquivalente

Bei 25°C werden 119.80, 239.60, 359.40 bzw. 599.00 mg OAsⁿDodec₃ (0.20/0.30/0.40/0.60 mmol), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 1.94 g [NⁿBu₄]Br (6.00 mmol) in 10 ml CHCl₃ vorgelegt. Anschließend werden 403 µl Stammlösung **II** bzw. 400 µl Stammlösung **III** (0.20 mmol [M]; M = V, W) zugesetzt und die Reaktion durch Zugabe von

226.70 mg 30%igem H_2O_2 (2.00 mmol), gelöst in 2 ml H_2O , gestartet. Die H_2O_2 -Lösung hatte somit einen Gehalt von ca. 10 %.

Versuch L-1.2.



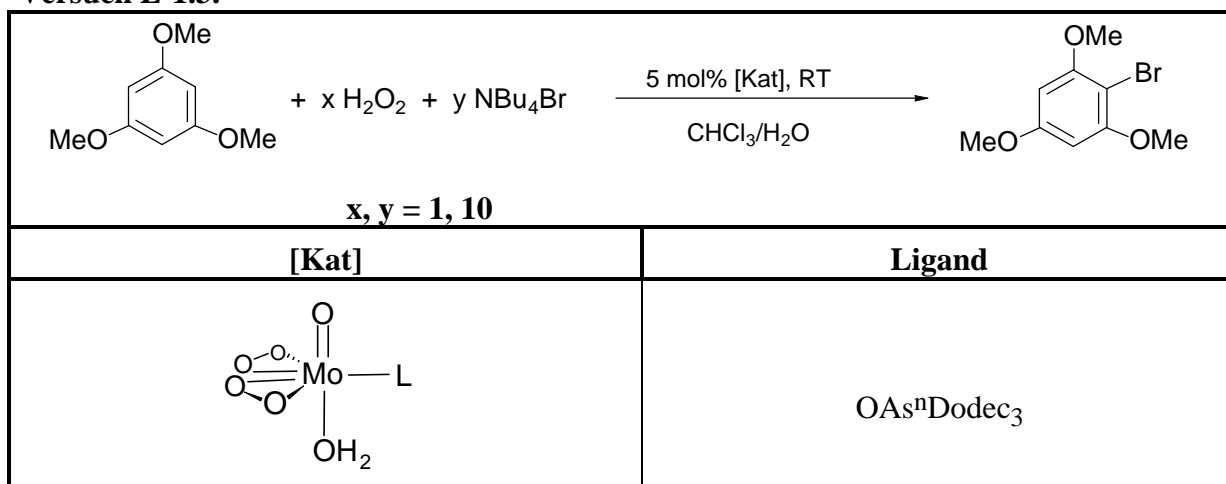
[Kat]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	0.5	14	1	2
	1	15	2	2
	2	18	2	1
	4	19	2	1
	24	21	2	0
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	0.5	13	1	2
	1	14	1	1
	2	16	2	1
	4	22	2	1
	24	22	2	0
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 2 OAs ⁿ Dodec ₃	0.5	11	1	2
	1	12	1	1
	2	14	1	1
	4	18	2	0
	24	18	2	0
[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 5 OAs ⁿ Dodec ₃	0.5	10	1	2
	1	11	1	1
	2	11	1	1
	4	15	2	0
	24	18	2	0

K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	0.5	4	0	0
	1	4	0	0
	2	5	1	1
	4	6	1	0
	24	9	1	0
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	0.5	2	0	0
	1	3	0	0
	2	3	0	0
	4	4	0	0
	24	8	1	0
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 2 OAs ⁿ Dodec ₃	0.5	2	0	0
	1	3	0	0
	2	3	0	0
	4	4	0	0
	24	7	1	0
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 5 OAs ⁿ Dodec ₃	0.5	2	0	0
	1	2	0	0
	2	2	0	0
	4	3	0	0
	24	5	1	0

1.3. Variation der H₂O₂- und [NⁿBu₄]Br-Äquivalente

Bei 25°C werden 59.90 mg OAsⁿDodec₃ (0.10 mmol), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 644 mg bzw. 6.44 g [NⁿBu₄]Br (2.00/20.00 mmol) in 10 ml CHCl₃ vorgelegt. Anschließend werden 200 µl Stammlösung **I** (0.10 mmol [Mo]) zugesetzt und die Reaktion durch Zugabe von 226.70 mg 30%igem H₂O₂ (2.00 mmol), gelöst in 2 ml H₂O, gestartet. Die H₂O₂-Lösung hatte somit einen Gehalt von ca. 10 %.

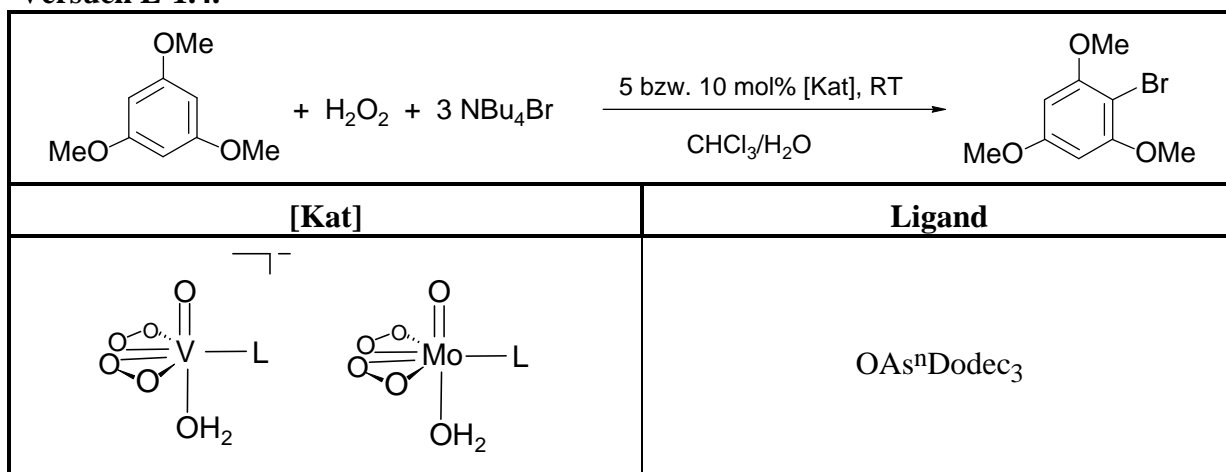
Versuch L-1.3.



[Kat]	H ₂ O ₂ Äquivalente	[N ⁿ Bu ₄]Br Äquivalente	Zeit [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	10	0.5	13	3	6
			1	14	3	3
			3	14	3	1
			24	15	3	0
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	10	1	0.5	12	2	4
			1	14	3	3
			3	16	3	1
			24	17	3	0

1.4. Variation des pH-Wertes

Bei 25°C werden 59.90 bzw. 119.80 mg OAsⁿDodec₃ (0.10/0.20 mmol), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 1.93 mg [NⁿBu₄]Br (6.00 mmol) in 10 ml CHCl₃ vorgelegt. Desweiteren löst man 200 bzw. 400 µl Stammlösung I (0.10/0.20 mmol [Mo]) und 226.70 mg 30%iges H₂O₂ (2.00 mmol) in 2 ml H₂O. Nachdem der gewünschte pH-Wert der wässrigen Phase durch Zutropfen konzentrierter H₂SO₄ eingestellt wurde, wird die Reaktion durch Zusammengeben der beiden Lösungen gestartet.

Versuch L-1.4.


[Kat]	Stoffmenge Kat. [mol%]	pH	Zeit [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	5	0.0	0.25	45	36	144
			0.50	47	38	76
			1	48	38	38
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	5	-0.5	0.25	62	50	200
			0.50	63	50	100
			1	70	56	56
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	10	0.75	0.25	16	6	24
			0.50	17	7	14
			1	18	7	7
			2	18	7	4
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	10	0.50	0.25	16	6	24
			0.50	17	7	14
			1	18	7	7
			2	18	7	4
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	10	0.0	0.25	45	18	72
			0.50	51	20	40
			1	52	21	21
			2	53	21	11
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	10	-0.50	0.25	73	29	116
			0.50	90	36	72
			1	91	36	36
			2	91	36	18

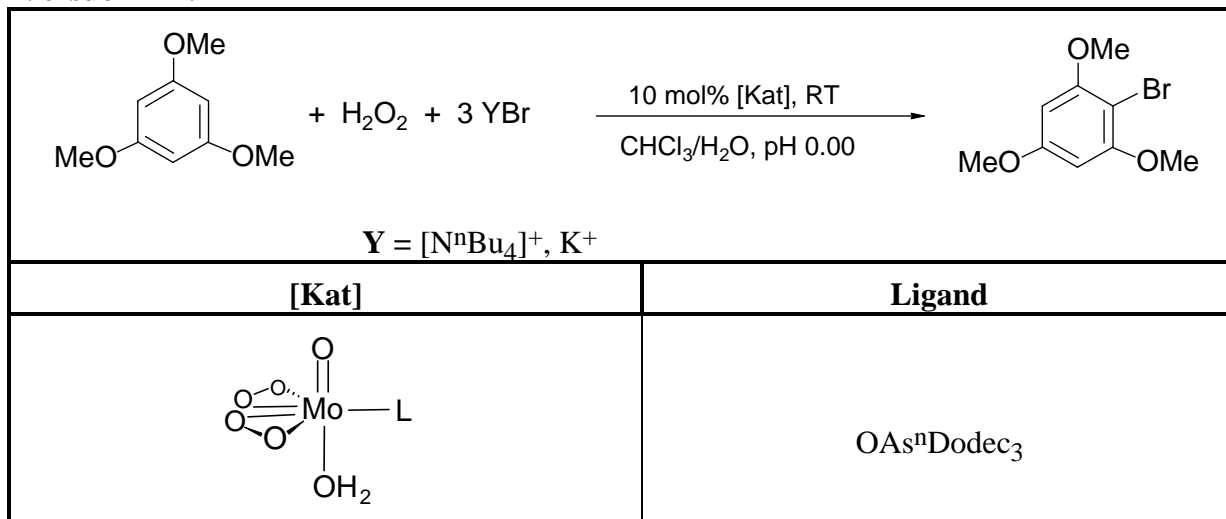
ohne Kat.		0.0	0.25	4	2	8
			0.50	4	2	4
			1	4	2	2
			2	4	2	1
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	10	4.3	0.50	4	2	4
			1	5	2	2
			2	5	2	1
			24	9	4	0
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	10	3.8	0.50	5	2	4
			1	6	2	2
			2	7	3	2
			24	8	3	0
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	10	3.3	0.50	5	2	4
			1	5	2	2
			2	7	3	2
			24	8	3	0
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	10	1.0	0.50	13	5	10
			1	14	6	6
			2	14	6	3
			24	15	6	0
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	10	0.5	0.50	17	7	14
			1	18	7	7
			2	19	8	4
			24	20	8	0
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	10	0.0	0.50	5	2	4
			1	6	2	2
			2	9	3	2
			24	11	4	0

2. Vergleich der Bromidquellen: [NⁿBu₄]Br vs. KBr

Bei 25°C werden 119.80 mg OAsⁿDodec₃ (0.20 mmol), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 1.93 g [NⁿBu₄]Br bzw. 714 mg KBr (6.00 mmol Br⁻) in 10 ml CHCl₃ vorgelegt. Desweiteren löst man 400 µl Stammlösung **I** (0.20 mmol [Mo]) und 226.70 mg 30%iges H₂O₂ (2.00 mmol) in 2 ml H₂O. Nachdem der gewünschte pH-Wert der wäßrigen

Phase durch Zutropfen konzentrierter H_2SO_4 eingestellt wurde, wird die Reaktion gestartet, indem beide Lösungen zusammengegeben werden

Versuch L-2.



[Kat]	YBr	Zeit [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	[N ⁿ Bu ₄]Br	0.25	45	18	72
		0.50	51	20	40
		1	52	21	21
		2	52	21	11
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	KBr	0.25	44	18	72
		0.50	48	19	38
		1	52	21	21
		2	54	22	11

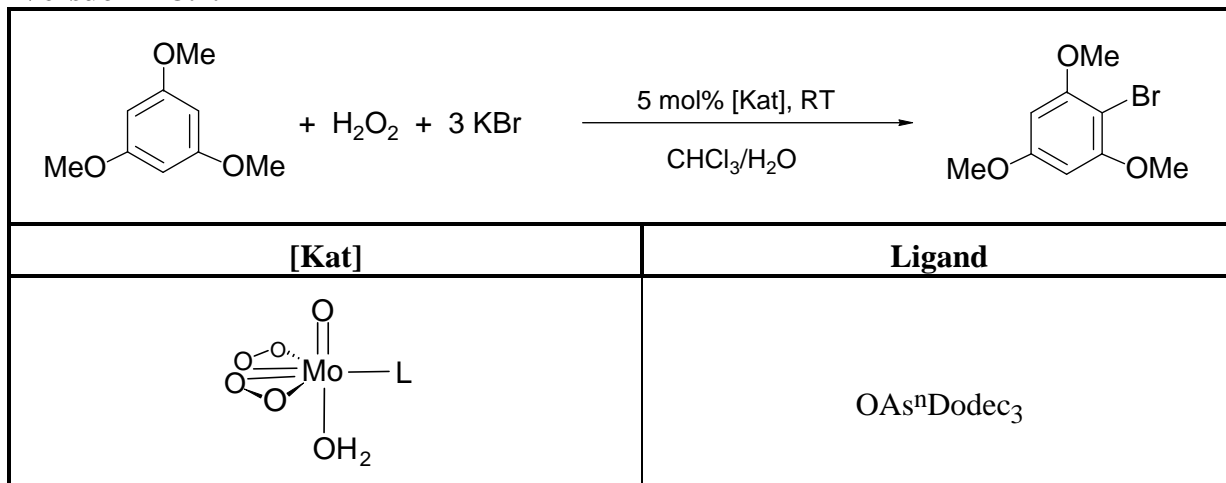
3. Katalyse mit KBr als Bromidquelle

3.1. Variation des pH-Wertes

Bei 25°C werden 59.90 mg OAsⁿDodec₃ (0.10 mmol), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 714 mg KBr (6.00 mmol) in 5 ml CHCl_3 vorgelegt. Desweiteren löst man 200 µl Stammlösung **I** (0.10 mmol [Mo]) und 226.70 mg 30%iges H_2O_2 (2.00 mmol) in 2 ml H_2O . Nachdem der gewünschte pH-Wert der wässrigen Phase durch Zutropfen konzentrierter

H₂SO₄ eingestellt wurde, wird die Reaktion durch Zusammengeben der wäßrigen und der organischen Lösung gestartet.

Versuch L-3.1.

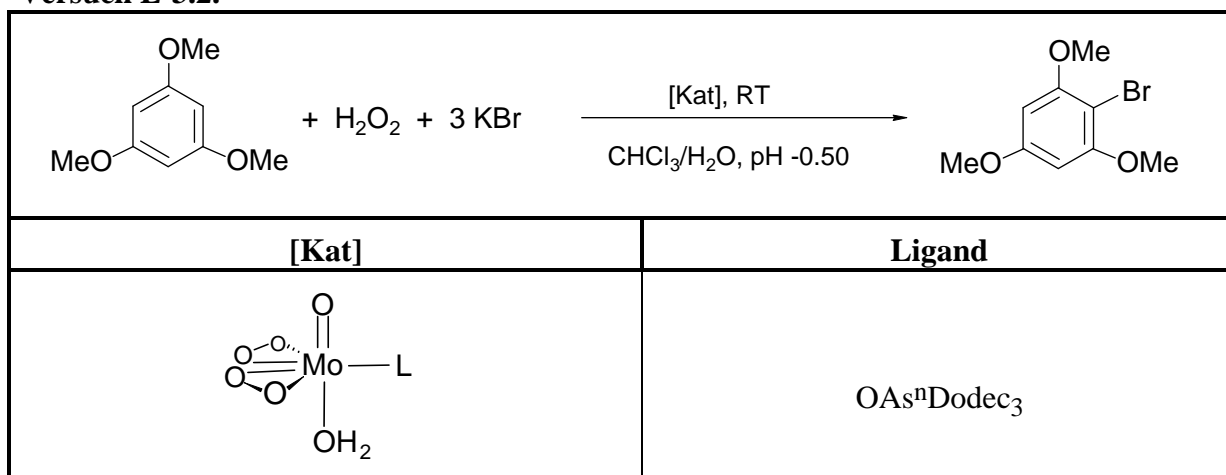


[Kat]	pH	Zeit [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	0.00	0.25	40	32	128
		0.50	41	33	66
		1	41	33	33
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	-0.50	0.25	94	75	300
		0.50	96	77	144
		1	96	77	77

3.2. Variation der Katalysatorkonzentration

Bei 25°C werden 1.20 bzw. 12.00 bzw. 59.90 mg OAsⁿDodec₃ (2/20/100 µmol), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 714 mg KBr (6.00 mmol) in 5 ml CHCl₃ vorgelegt. Desweiteren löst man 4 µl, 40 µl bzw. 200 µl Stammlösung **I** (2/20/100 µmol [Mo]) und 226.70 mg 30%iges H₂O₂ (2.00 mmol) in 2 ml H₂O. Nachdem der gewünschte pH-Wert der wäßrigen Phase durch Zutropfen konzentrierter H₂SO₄ auf -0.50 eingestellt wurde, wird die Reaktion durch Zusammengeben der wäßrigen und der organischen Lösung gestartet.

Versuch L-3.2.

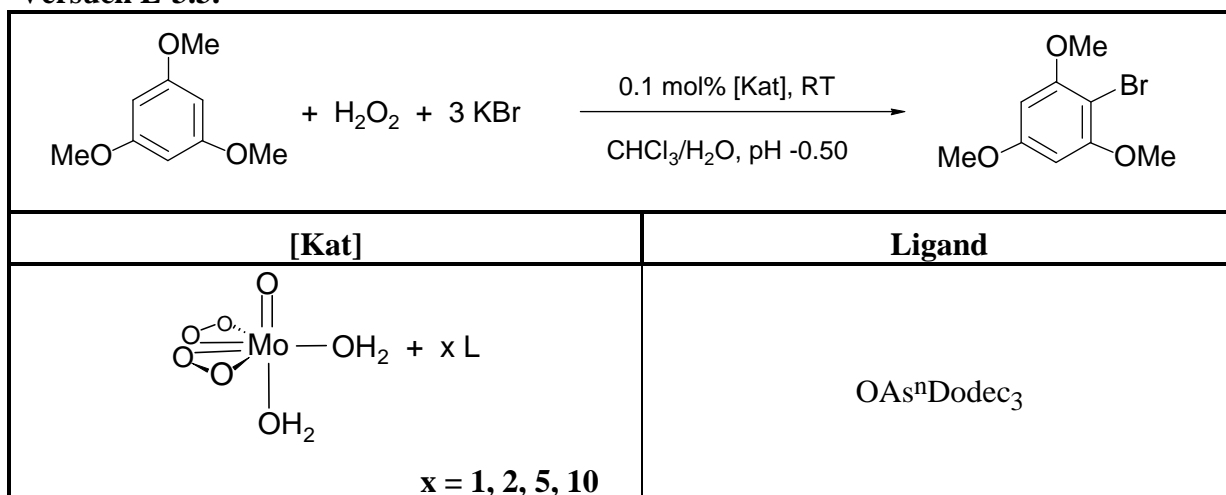


[Kat]	Stoffmenge [Kat] [mol%]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	5.00	0.25	94	75	300
		0.50	96	77	144
		0.75	96	77	103
		1.00	96	77	77
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1.00	0.25	87	87	348
		0.50	95	95	190
		0.75	95	95	126
		1.00	95	95	95
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	0.10	0.25	37	370	1480
		0.50	57	570	1040
		0.75	69	690	918
		1.00	80	800	800

3.3. Variation der Ligandäquivalente

Bei 25°C werden 1.20, 2.40, 6.00 bzw. 12.00 mg OAsⁿDodec₃ (2/4/10/20 µmol), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 714 mg KBr (6.00 mmol) in 5 ml CHCl₃ vorgelegt. Desweiteren löst man 4 µl Stammlösung **I** (2/4/10/20 µmol [Mo]) und 226.70 mg 30%iges H₂O₂ (2.00 mmol) in 2 ml H₂O. Nachdem der gewünschte pH-Wert der wässrigen Phase durch Zutropfen konzentrierter H₂SO₄ auf -0.50 eingestellt wurde, wird die Reaktion durch Zusammengeben der wässrigen und der organischen Lösung gestartet.

Versuch L-3.3.



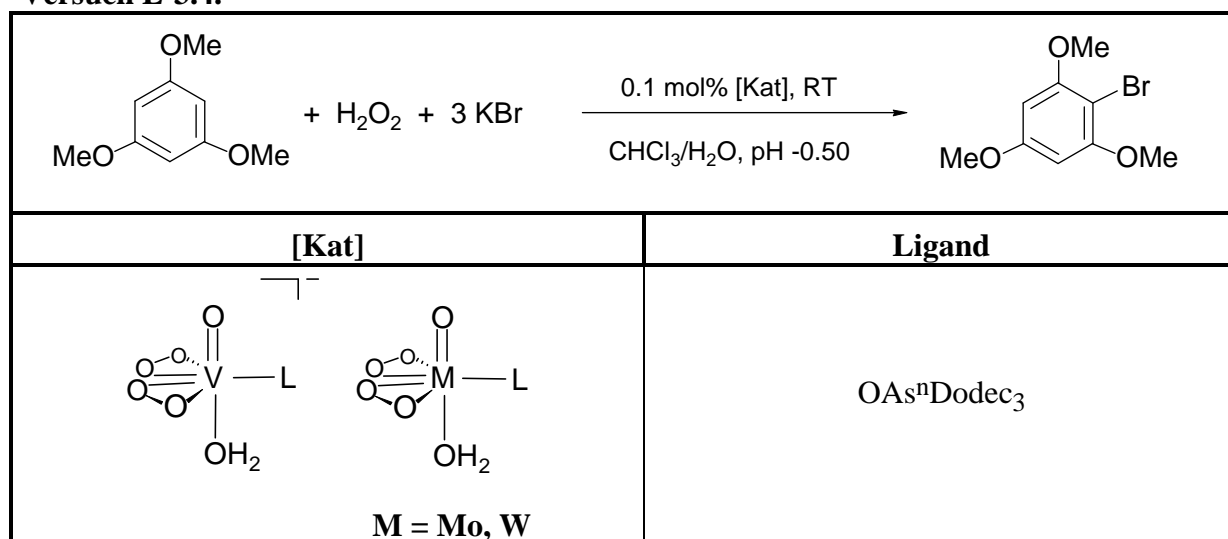
[Kat]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	0.25	37	370	1480
	0.50	57	570	1040
	0.75	69	690	918
	1.00	80	800	800
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 1 OAs ⁿ Dodec ₃	0.25	51	510	2040
	0.50	72	720	1420
	0.75	81	810	1077
	1.00	87	870	870
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 4 OAs ⁿ Dodec ₃	0.25	56	560	2240
	0.50	79	790	1580
	0.75	87	870	1157
	1.00	89	890	890
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃] + 9 OAs ⁿ Dodec ₃	0.25	61	610	2440
	0.50	81	810	1620
	0.75	90	900	1197
	1.00	91	910	910

3.4. Variation des Katalysators

Bei 25°C werden 1.20 mg OAsⁿDodec₃ (2 µmol), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 714 mg KBr (6.00 mmol) in 5 ml CHCl₃ vorgelegt. Desweiteren löst man 4 µl Stammlösung **I** bzw. **II** bzw. **III** (2 µmol [M]; M = V, Mo, W) und 226.70 mg 30%iges H₂O₂

Zutropfen konzentrierter H_2SO_4 auf -0.50 eingestellt wurde, wird die Reaktion durch Zusammengeben der wäßrigen und der organischen Lösung gestartet.

Versuch L-3.4.



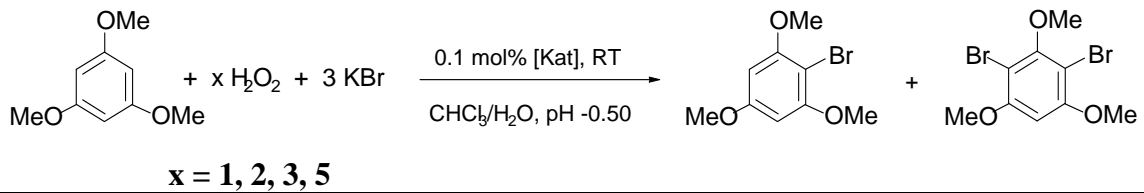
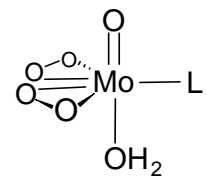
[Kat]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
K[VO ₅ (H ₂ O) ₂]	0.25	26	260	1040
	0.50	50	500	1000
	0.75	62	620	825
	1	69	690	690
K[VO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	0.25	52	520	2040
	0.50	72	720	1440
	0.75	79	790	1051
	1	95	950	950
[MoO ₅ (H ₂ O) ₂]	0.25	28	280	1120
	0.50	46	460	960
	0.75	50	500	665
	1	69	690	690
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	0.25	37	370	1480
	0.50	57	570	1040
	0.75	69	690	918
	1	80	800	800
[WO ₅ (H ₂ O) ₂]	0.25	89	890	3560
	0.50	93	930	1860
	0.75	93	930	1237
	1	93	930	930



[WO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	0.25	93	930	3720
	0.50	93	930	1860
	0.75	94	940	1250
	1	94	940	940
ohne Kat	0.25	28	280	1120
	0.50	50	500	1000
	0.75	55	550	712
	1	59	590	590
OAs ⁿ Dodec ₃	0.25	20	200	800
	0.50	35	350	700
	0.75	44	440	585
	1	53	530	530

3.5. Variation der H₂O₂-Äquivalente

Bei 25°C werden 1.20 mg OAsⁿDodec₃ (2 µmol), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 714 mg KBr (6.00 mmol) in 5 ml CHCl₃ vorgelegt. Desweiteren löst man 4 µl Stammlösung **I** (2 µmol [Mo]) und 226.70 bzw. 453.40 bzw. 680.10 bzw. 1133.50 mg 30%iges H₂O₂ (2.00/4.00/6.00/10.00 mmol) in 2 ml H₂O. Nachdem der gewünschte pH-Wert der wäßrigen Phase durch Zutropfen konzentrierter H₂SO₄ auf -0.50 eingestellt wurde, wird die Reaktion durch Zusammengeben der wäßrigen und der organischen Lösung gestartet.

Versuch L-3.5.

 <p style="text-align: center;">x = 1, 2, 3, 5</p>	
[Kat]	Ligand
	OAs ⁿ Dodec ₃

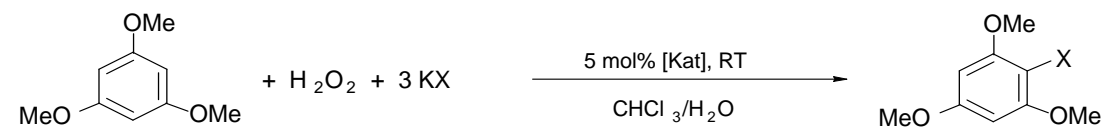
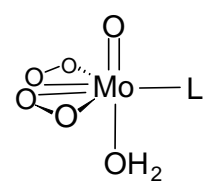
[Kat]	H ₂ O ₂ - Äquivalente	Zeit [h]	Umsatz [%]	 [%] ^a	 [%] ^a	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	1	0.25	37	100	-	370	1480
		0.50	57	100	-	570	1040
		0.75	69	100	-	690	918
		1.00	80	100	-	800	800
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	2	0.50	77	95	5	770	1440
		1.00	88	95	5	880	880
		2.00	100	76	24	1000	500
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	3	0.50	85	92	8	850	1700
		1.00	100	89	11	1000	1000
		2.00	100	55	45	1000	500
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	5	0.50	100	64	36	1000	2000
		1.00	100	40	60	1000	1000
		2.00	100	6	94	1000	500

^a: jeweilige Produktselektivität

4. Variation des Halogenids

Bei 25°C werden 59.90 mg OAsⁿDodec₃ (0.10 mmol), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 447 mg KCl bzw. 714 mg KBr bzw. 996 mg KJ (6.00 mmol) in 5 ml CHCl₃ vorgelegt. Desweiteren löst man 200 µl Stammlösung **I** (0.10 mmol [Mo]) und 226.70 mg 30%iges H₂O₂ (2.00 mmol) in 2 ml H₂O. Nachdem der gewünschte pH-Wert der wässrigen Phase durch Zutropfen konzentrierter H₂SO₄ eingestellt wurde, wird die Reaktion durch Zusammengeben der wässrigen und der organischen Lösung gestartet.

Versuch L-4.

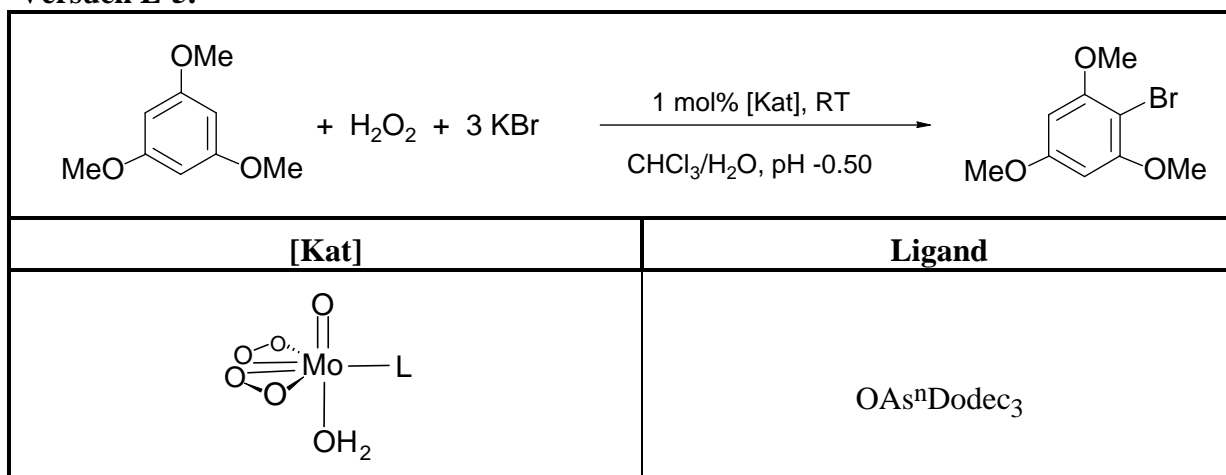
 <p style="text-align: center;">X = Cl, Br, J</p>	
[Kat]	Ligand
	OAs ⁿ Dodec ₃

[Kat]	KX	pH	Zeit [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	KCl	0.00	0.25	-	-	-
			0.50	-	-	-
			1	-	-	-
		-0.50	0.25	-	-	-
			0.50	-	-	-
			1	-	-	-
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	KBr	0.00	0.25	40	32	128
			0.50	41	33	66
			1	41	33	33
		-0.50	0.25	94	75	300
			0.50	96	77	144
			1	96	77	77
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	KJ	0.00	0.25	6	5	20
			0.50	7	6	12
			1	7	6	6
		-0.50	0.25	14	11	44
			0.50	15	12	24
			1	15	12	12

5. Erneute H₂O₂- und KBr-Zugabe nach Beendigung der Katalyse

Bei 25°C werden 12.00 mg OAsⁿDodec₃ (0.02 mmol), 336.40 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (2.00 mmol) und 714 mg KBr (6.00 mmol) in 5 ml CHCl₃ vorgelegt. Desweiteren löst man 40 µl Stammlösung **I** (0.02 mmol [Mo]) und 226.70 mg 30%iges H₂O₂ (2.00 mmol) in 2 ml H₂O. Nachdem der gewünschte pH-Wert der wässrigen Phase durch Zutropfen konzentrierter H₂SO₄ auf -0.50 eingestellt wurde, wird die Reaktion durch Zusammengeben der wässrigen und der organischen Lösung gestartet. Nach einer Stunde wird der Lösung 238 mg KBr (2.00 mmol) und 226.70 mg 30%iges H₂O₂ (2.00 mmol) zugegeben und erneut bei 25°C gerührt.

Versuch L-5.



[Kat]	Zeit [h]	Ausbeute [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	0.25	87	87	348
	0.50	95	95	190
	0.75	95	95	126
	1.00	95	95	95
+ 1 H₂O₂ + 1 KBr				
[MoO ₅ (H ₂ O)OAs ⁿ Dodec ₃]	0.25	12	12	48
	0.50	20	20	40
	1.00	22	22	22

VII. Literaturverzeichnis

1. K. Weissermel, H.J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Chemie Verlag Weinheim **1976**, S. 221 ff.
2. H.H. Szmant, *Organic Building Blocks of the Chemical Industry*, John Wiley & Sons New York **1989**, S. 3 ff.
3. W. Ando, Y. Moro-oka, *Studies in Organic Chemistry 33, The Role of Oxygen in Chemistry and Biochemistry*, Elsevier Science Publishers Amsterdam **1988**, S. 173 ff.
4. R.A. Sheldon, *Aspects of Homogeneous Catalysis*, D.Reidel Publishing Company Dordrecht **1981**, Vol. 4, S.4 ff.
5. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press New York **1981**, a) S.296 ff, b) S.33 ff, c) S.51 ff.
6. G. Strukul, *Catalytic Oxidation With Hydrogen Peroxide As Oxidant*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht **1992**, a) S.13 ff, b) S.158 ff, c) S.179 ff, d) S. 210 ff, e) S.195 ff, f) S. 266 ff, g) S. 187 ff, h) S. 25 ff.
7. K.B. Sharpless, J.M. Townsend, D.R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 295-296.
8. K.D. Bingham, G.D. Meakins, G.H. Whitham, *Chem. Commun.* **1966**, 14, 445-446.
9. H. Mimoun, R. Charpentier, A. Mitschler, J. Fischer, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1047-1054.
10. G. Strukul, R. Ros, R.A. Michelin, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 495-500.
11. H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *L. Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 1481-1492.
12. H. Mimoun, M. Postel, F. Casabianca, A. Mitschler, J. Fischer, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1303-1306.
13. N. Vuletic, C. Djordjevic, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1137-1141.
14. W.A. Herrmann, J.D.G. Correia, F.E. Kühn, G.R.J. Artus, C.C. Romao, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 168-173.
15. O. Bortolini, F. Di Furia, G. Modena, L. Scardellato, *J. Mol. Catal.* **1981**, 11, 107-118.
16. H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* **1970**, 26, 37-50.
17. R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* **1980**, 7, 107-126.
18. F. Di Furia, G. Modena, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1853-1866.
19. M.K. Trost, R.G. Bergmann, *Organometallics* **1991**, 10, 1172-1178.
20. A.O. Chong, K.B. Sharpless, *J. org. Chem.* **1977**, 42, 1587-1590.
21. E.P. Talsi, O.V. Klimov, K.I. Zamaraev, *J. Mol. Catal.* **1993**, 83, 329-345.
22. W.R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1870-1871.
23. D. Döpp, H. Döpp, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg Thieme

24. A.F. Ghiron, R.C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4457-4461.
25. T. Tatsumi, M. Nakamura, K. Yuasa, H. Tominaga, *Chem. Lett.* **1990**, 297-298.
26. T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 476-477.
27. D.R.C. Huybrechts, L. De Bruycker, P.A. Jacobs, *Nature* **1990**, 345, 240-242.
28. A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, *Appl. Cat. Sec. A* **1996**, 143, 87-100.
29. W.C.E. Isabel, R.A. Sheldon, M. Wallan, U. Schuchardt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1190-1211.
30. C. Rush, A. Willets, G. Davies, Z. Dauter, H. Watson, J. Littlechild, *FEBS Lett.* **1995**, 359, 244-246.
31. G.E. Meister Winter, A. Butler, *Biochemistry* **1996**, 35, 11805-11811.
32. A. Butler, J.V. Walker, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1937-1944.
33. A.N. Shevelkova, Y.I. Sal'nikov, N.L. Kuz'mina, A.D. Ryabov, *FEBS Lett.* **1996**, 383, 259-263.
34. R.A. Tschirret Guth, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 411-412.
35. V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7429-7432.
36. A.V.S. Rao, H.N. Ravishankar, T. Ramasarma, *Arch. Biochem. Biophys.* **1996**, 334, 121-134.
37. V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, S. Rabbolini, *J. Mol. Cat.* **1996**, 113, 175-184.
38. M. Andersson, V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2675-2678.
39. V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8609-8612.
40. M. Battercharjee, J. Mukherjee, *J. Chem. Research* **1995**, 238-239.
41. G.E. Meister Winter, A. Butler, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3269-3275.
42. O. Bortolini, F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2688-2690.
43. G. Wahl, D. Kleinhenz, A. Schorm, J. Sundermeyer, R. Stowasser, C. Rummey, G. Bringmann, C. Fickert, W. Kiefer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3237-3251.
44. G. Wahl, Dissertation, Universität Würzburg **1998**.
45. W.A. Herrmann, R.W. Fischer, W. Scherer, M.U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1209-1212.
46. J. Prandi, H.B. Kagan, H. Mimoun, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2617-2620.
47. L. Salles, L. Aubrey, R. Thourenot, F. Robert, C. Doremieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J. Bregault, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 871-878.
48. C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. org. Chem.* **1983**, 48, 3831-3833.
49. C. Venturello, R.D'Aloisio, *J. org. Chem.* **1988**, 53, 1553-1557.
50. Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. org. Chem.* **1988**, 53, 3587-3593.

51. J-M. Carpentier, A. Mitschler, R. Weiss, *Acta Cryst. B* **1972**, 1288-1298.
52. C.L. Copper, E. Koubek, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 288, 229-232.
53. M.A. Islam, R.C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4419-4422.
54. O. Albrecht, *Römpps Chemie Lexikon*, Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart **1988**, 8.Aufl., Bd.6, S. 4153 ff.
55. S. Samaan, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1978**, Bd. 13/8, a) S. 45 ff, b) S. 369 ff, c) S. 441 ff, d) S. 559 ff.
56. K. Irgolic, A. Zingaro, M.R. Smith, *J. Organometal. Chem.* **1966**, 6, 17-24.
57. D.G. Kilheany, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339-1374.
58. J.E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipie von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter Verlag Berlin **1988**, a) S. 905 ff, b) S. 76 ff.
59. G.N. Chremos, R.A. Zingaro, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, 637-646.
60. H. Katscher, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Molybdenum Suppl. Vol. B5*, Springer Verlag Berlin **1990**, 8. Aufl., S. 210 ff.
61. M.E. Ignatov, E. Iltin, B.V. Golovanov, V.D. Butskii, Y.A. Buslaev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1984**, 277, 375-378.
62. R. Kergoat, J.E. Guerschais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 8-9, 2932-22937.
63. B.C. Bridson, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1791-1795.
64. A.J. Nielson, R.A. Andersen, *Inorg. Synth.* **1985**, 23, 195-198.
65. a) K. Dreisch, C. Andersson, C. Stahlhandske, *Polyhedron* **1992**, 11, 2143-2150.
b) K. Dreisch, C. Andersson, C. Stahlhandske, *Polyhedron* **1991**, 10, 2417-2421.
66. T. Robin, F. Montilla, A. Galindo, C. Ruiz, J. Hartmann, *Polyhedron* **1999**, 18, 1485-1490.
67. P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 291-310.
68. W.P. Griffith, A.M.Z. Slawin, K.M. Thompson, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 569-570.
69. J.M. Carpentier, R. Schlupp, R. Weiss, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 1278-1288.
70. W.A. Herrmann, W.R. Thiel, J.G. Kuchler, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1963-1970.
71. E.O. Schlemper, G.N. Schrauzer, L.A. Hughes, *Polyhedron* **1984**, 3, 377-380.
72. C.B. Brink Shoemaker, L.V. McAfee, C.W. DeCock, *Acta Cryst.* **1985**, C41, 347-350.
73. J.M. Carpentier, A. Mitschler, R. Weiss, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 1288-1298.
74. A. Westland, F. Haque, J. Bouchard, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2255-2259.
75. W.R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2373-2379.
76. W R Thiel M Angstl N Hansen *J Mol Cat* **1995** 103 5-10

77. W.R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1870-1871.
78. W.R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696-705.
79. W.R. Thiel, T. Priermeier, T. Bog, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *107*, 1871-1872.
80. G. Amato, A. Arcoria, F.P. Bellistreri, G.A. Tomaselli, O. Bortolini, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, G. Valle, *J. Mol. Catal.* **1986**, *37*, 165-175.
81. S. Campestrini, F. Di Furia, G. Modena, O. Bortolini, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5721-5724.
82. O. Bortolini, S. Campestrini, F. Di Furia, G. Modena, G. Valle, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5467-5469.
83. J. Piquemal, S. Halut, J. Bregeault, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1149-1151.
84. K.A. Jørgensen, R. Hoffmann, *Acta Chim. Scan.* **1986**, *B40*, 411-419.
85. A.C. Dengel, W.P. Griffith, R.D. Powell, A.C. Skapski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 991-995.
86. C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. Mol. Cat.* **1985**, *32*, 107-110.
87. C. Aubrey, G. Chottard, N. Platzter, J. Bregault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huetm, H. Ledon, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4409-4415.
88. N.M. Gresley, W.P. Griffith, A.C. Laemmel, H.I.S. Noguera, B.C. Parkin, *J. Mol. Cat.* **1997**, *117*, 185-198.
89. R. Stomberg, S. Olson, *J. Alloys and Compounds* **1996**, *237*, 39-44.
90. W.P. Griffith, B.C. Parkin, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2183-2184.
91. T. Ozeki, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2101-2105.
92. H. Mimoun, *J. Mol. Catal.* **1980**, *7*, 1-29.
93. A.O. Chong, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1587-1590.
94. R.A. Sheldon, J.A. van Doorn, *J. Catal.* **1973**, *31*, 427-437.
95. J. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1195-1197.
96. H. Mimoun, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2389-2399.
97. K.A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431-458.
98. P. Gisdakis, S. Antonczak, S. Köstlmeier, W.A. Herrmann, N. Rösch, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2333-2336.
99. D. V. Deubel, Dissertation, Universität Marburg **2000**.
100. M.J. Filatov, K.V. Shalyaev, E.P. Talsi, *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, L5-L9.
101. O. Bortolini, S. Campestrini, F. Di Furia, G. Modena, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5093-5095.
102. F.P. Ballistreri, G.A. Tomaselli, V. Conte, F. Di Furia, R.M. Toscano, *J. Mol. Catal.* **1994**, *89*, 295-301.
103. H. Mimoun *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 750-766

104. A. Arcoria, F.P. Ballistreri, G.A. Tomaselli, F. Di Furia, G. Modena, *J. Mol. Catal.* **1983**, 18, 177-188.
105. A. Arcoria, F.P. Ballistreri, G.A. Tomaselli, F. Di Furia, G. Modena, *J. Mol. Catal.* **1984**, 24, 189-196.
106. H. Arakawa, Y. Moro-Oka, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 2958-2961
107. R.D. Agarwal, *J. Mol. Catal.* **1988**, 44, 65-72.
108. H. Glas, M. Spiegler, W.R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 275-281.
109. W.A. Herrmann, R.W. Fischer, D.W. Maerz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1706-1709.
110. H. Rudler, J.R. Gregorio, B. Denise, J. Bregeault, A. Deloffre, *J. Mol. Cat.* **1998**, 133, 255-265.
111. J. Rudolph, K.L. Reddy, J.P. Chiang, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6189-6190.
112. C. Coperet, H. Adolfsson, K.B. Sharpless, *Chem. Commun.* **1997**, 1565-1566.
113. H. Adolfsson, A. Converso, K.B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3991-3994.
114. M. Nakalima, Y. Sasaki, H. Iwamoto, S. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 87-88.
115. W. Wang, J.H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11335-11341.
116. W.A. Herrmann, R.M. Kratzer, H. Ding, W.R. Thiel, H. Glas, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 549, 319-322.
117. W.A. Herrmann, R.M. Kratzer, H. Ding, W.R. Thiel, H. Glas, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 293-295.
118. M.C.A. van Vliet, I.W.C.E. I'. Arends, R.A. Sheldon, *Chem. Commun.* **1999**, 821-822
119. I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171-198.
120. D.E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359-387.
121. C. Aubry, G. Chottard, N. Platzter, J. Bregeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4409-4415.
122. L. Salles, C. Aubry, , R. Thouvenot, F. Robert, C. Doremieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J. Bregeault I.V. Kozhevnikov, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 871-878.
123. D.C. Duncan, R.C. chambers, E. Hecht, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 681-691.
124. R. Neumann, A.M. Khenkin, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7577-7579.
125. K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8310-8311.
126. K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 905-915.
127. J. March, *Advanced organic chemistry*, John Wiley & Sons-Verlag New York **1992**,
A Aufl a) S 1167 ff b) S 1177 ff c) S 375 ff

128. F. Holloway, M. Cohen, F.H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 65-68.
129. L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **1987**, 16, 716-724.
130. S.E. Jacobsen, D.A. Muccigrosso, F. Mares, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 921-924.
131. O. Bortolini, S. Campestrini, F. Di Furia, G. Modena, *Stud. Org. Chem.* **1988**, 33, 237-242.
132. B.M. Trost, Y. Masuyama, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 173-176.
133. S. Campestrini, F. Di Furia, P. Rossi, A. Torboli, *J. Mol. Cat.* **1993**, 83, 95-105.
134. S. Bouquillon, S. Ait-Mohand, J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2599-2602.
135. S. Kanemoto, S. Matsubara, K. Takai, K. Osshima, K. Utimoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3607-3612.
136. O. Bortolini, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2661-2663.
137. P.F. Pedersen, B. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 557-559.
138. R. Stomberg, L.B. Ainalem, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 1439-1451.
139. F. Di Furia, R. Formasier, U. Tonellato, *J. Mol. Catal.* **1983**, 18, 81-84.
140. K. Yamawaki, H. Nishihara, T. Yoshida, T. Ura, H. Yamada, Y. Ishii, M. Ogawa, *Synth. Commun.* **1988**, 18, 869-875.
141. K. Sato, M. Aoki, J. Takagi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12386-12387.
142. a) E. Zahonyi-Budo, L.I. Simandi, *Stud. Org. Chem.* **1988**, 33, 219-226; B) A.A. Frimer, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1977**, 205-206.
143. D. Jingfa, X. Xinhua, C. Haiying, J. Anren, *Tetrahedron* **1992**, 48, 3503-3514.
144. C.D. Brooks, L. Huang, M. McCarron, R.A.W. Johnstone, *Chem. Commun.* **1999**, 37-38.
145. CV. Venturello, M. Ricci, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1599-1602.
146. E. Antonelli, R. Dàloisio, M. Gambaro, T. Fiorani, C. Venturello, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7190-7206.
147. W. Adam, A. Rios, *Chem. Commun.* **1971**, 822-823.
148. V. Subramanyam, C.L. Brizuela, A.H. Soloway, *Chem. Commun.* **1976**, 508-509.
149. W. Adam, A. Corma, A. Martinez, M. Renz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1453-1455.
150. M. Mattucci, E. Perrotti, A. Santabrogio, *Chem. Commun.* **1970**, 1198-1199.
151. S. Campestrini, F. Di Furia, G. Modena, L. Pasquato, *EP 0215415 B1*, **1991**.
152. M. Rüschen, P. Klaas, P. Bavaj, S. Warwel, *Fat. Sci. Technol.* **1995**, 97, 359-367.
153. H. Furukawa, T. Nakamura, H. Inagaki, E. Nishikawa, C. Imai, M. Misono, *Chem. Lett.* **1988**, 877-880.
154. T. Oguchi, T. Ura, Y. Ishii, M. Ogawa, *Chem. Lett.* **1989**, 857-860.
155. H.S. Soedjak, J.V. Walker, A. Butler, *Biochemistry* **1995**, 34, 12689-12696.
156. A. Butler, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 187, 17-35.
157. F. Secco, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2722-2725.

158. O.W. Howarth, J.R. Hunt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1388-1391.
159. M.J. Clague, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3475-3484.
160. H.N. Ravishankar, T. Ramasarma, *Arch.Biochem.Biophys.* **1995**, *316*, 319-326.
161. G.J.Golpas, B.J. Hamstra, J.W. Kampf, V.L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3617- 3628.
162. B.J. Hamstra, G.J.Golpas, V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 949-955.
163. M.S. Reynolds, A. Butler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2378-2383.
164. M.S. Reynolds, K.J. Babinsky, M.C. Bouteneff, J. L. Brown, R.E. Campbell, M.A. Crowan, M.R. Durwin, T. Foss, P. O'Brien, H. Penn, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 225-230.
165. M.J. Clague, N. Keder, A. Butler, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4754-4761.
166. G.J.Golpas, B.J. Hamstra, J.W. Kampf, V.L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3469-3478.
167. C.U. Dinesh, R. Kumar, B. Pandey, P. Kumar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 611-612.
168. R.I. de la Rosa, M.J. Clague, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 760-761.
169. M. Bhattacharjee, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2819-2822.
170. M.S. Reynolds, S.J. Morandi, J.W. Raebiger, S.P. Melican, S.P.E. Smith, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4977-4984.
171. D. Kleinhenz, Diplomarbeit, Universität Würzburg **1996**.
172. M. Wieber, *Gmehlin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organoantimony Compounds Part 1*, Springer Verlag Berlin **1981**, 8. Aufl. S. 31.
173. A. Tzschach, W. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *326*, 280-287.
174. R.N. Meals, *J. Org. Chem.* **1944**, *9*, 211-218.
175. A. Merijanian, R.A. Zingaro, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 187-191.
176. T.S. Lobana, H.S. Cheema, S.S. Sundhu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2039-2042.
177. H. Wynberg, E. Boelema, J.H. Wieringa, J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3613-3614.
178. S. Futamura, S. Kusonose, H. Ohta, Y. Kamiya, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1984**, *1*, 15-19.
179. J.E. McMurry, M.P.E. Fleming, K.L. Kees, L.R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255-3266.
180. M. Wieber, *Gmehlin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organoantimony Compounds Part 4*, Springer Verlag Berlin **1986**, 8. Aufl. S. 114 ff.
181. F.L. Arnaiz, R. Aguado, J.M. Martinez de Ilarduya, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3257-3259.
182. F.E. Kühn, E. Herdtweck, J.J. Haider, W.A. Herrmann, I.S. Goncalves, A.D. Lopes, C.C. Romão, *J Organomet Chem* **1999** *583* 3-10

183. K.B. Sharpless, T.D. Verhoeven, *Aldr. Chim. Acta* **1979**, 12, 63-74.
184. J. Mukherjee, S. Ganguly, M. Battercharjee, *Indian J. Chem.* **1996**, 36a, 471-474.
185. R. Armstrong, N.A. Gibson, *Aust. J. Chem.* **1967**, 21, 897-905.
186. F.C. March, G. Ferguson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1381-1384.
187. R.A. Field, D.L. Kepert, B.W. Robinson, A.H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1858-1863.
188. S. Triki, L. Ouahab, *Acta Cryst.* **1994**, C50, 219-221.
189. W. Clegg, G.M. Sheldrick, C.D. Garner, I.B. Walton, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 2906-2909.
190. A.L. Rheingold, C.B. White, B.S. Haggerty, *Acta Cryst.* **1993**, C49, 756-758.
191. H. Vorbrüggen, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 821-834.
192. G.A. Rodley, D.E.L. Goodgame, F.A. Cotton, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1499-1505.
193. B. Chiswell, E.D. McKenzie, L.F. Lindoy, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press Frankfurt **1987**, Vol. 4, S. 9 ff.
194. R. Colton, J.H. Canterford, *Halides of The First Row Transition Metals*, John Wiley & Sons New York **1969**, S. 221 ff.
195. R. Colton, J.H. Canterford, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press Braunschweig **1973**, Vol. 4, S. 866 ff.
196. H. Beyer, O. Glemser, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1968**, 7, 286-287.
197. H. Beyer, O. Glemser, B. Krebs, G. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 376, 87-100.
198. J. W. Johnson, J.F. Brody, G.B. Ansell, S. Zentz, *Acta Cryst.* **1984**, C40, 2014-2026.
199. P. Kiprof, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, M. Elison, K. Rypdal, H.V. Volden, S. Gundersen, A. Haaland, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 655-662.
200. C.L. Rollinson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press Braunschweig **1973**, Vol. 4, S. 731 ff.
201. M.C.A. van Vliet, I.W.C.E. Arends, R.A.Sheldon, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5239-5242.
202. R. Stowasser, Dissertation, Universität Würzburg **1997**.
203. P. Fantucci, S. Lolli, C. Venturello, *J. Catal.* **1997**, 169, 228-239.
204. W. Adam, C.M. Mitchell, C.R. Saha-Möller, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3699-3707.
205. S. Warwel, M. Rüschen, Klaas, M. Sojka, , *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1578-1579.
206. V. Nardello, J. Marko, G. Vermeersch, J.M. Aubry, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4950-4957.
207. V. Nardello, S. Bouttemy, J.M. Aubry, *J. Mol. Cat.* **1997**, 117, 439-447.
208. V. Nardello, J. Marko, G. Vermeersch, J.M. Aubry, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5418-5423.
209. M. Bonchio, V. Conte, M.A. Conciliis, F. Di Furia, F.P. Ballistereri, G.A. Tomaselli, R.M. Toscano, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4475-4480.
210. W R Thiel *Chem Ber* **1996** 129 575-580

211. V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1665-1669.
212. R.J. Meyer, E.H.E. Pietsch, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Chrom Teil A*, Springer Verlag Berlin **1962**, 8. Aufl., S. 659 ff.
213. L. Jinsheng, W. Pritzkow, V. Voerckel, *J. prakt. Chem.* **1994**, 336, 43-52.
214. J.Sundermeyer, persönliche Mitteilung **1999**.
215. K. Peter, C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim **1988**, 1.Aufl., a) S. 648 ff, b) S. 1000 ff.
216. M.C. Terron, F.J.M. Verhagen, M.C.R. Franssen, J.A. Field, *Chemosphere* **1998**, 36, 1445-1452.
217. K. Kosswig, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim **1994**, Vol.A 25, S. 747 ff.
218. H. Hoffman, W. Ulbricht, *Chemie in unserer Zeit* **1990**, 29, 76-86.
219. W.Adam, D. Golsch, J. Sundermeyer, G. Wahl, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1177-1182.
220. W.Adam, B.B. Lohray, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 185-186.
221. W.Adam, G. Haas, G. Sieker, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5020-5022.
222. M. Schulz, J.H. Teles, J. Sundermeyer, G. Wahl, *DE 19533331.4*, **1995**.
223. M. Schulz, J.H. Teles, J. Sundermeyer, G. Wahl, *WO 10054*, **1995**.
224. J.M. Aubry, S. Bouttemy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5286-5294.
225. M.J. Atherton, J. Burgess, J.H. Holloway, N. Morton, *J. Fluorine Chem.* **1978**, 11, 215-224.
226. P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim **1990**, 1.Aufl., S. 868.
227. M. Seip, H.-D. Brauer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, 76, 1-5.
228. A. Dolbecq, A. Guirauden, M. Fourmigue, K. Boubekur, P. Batail, M. Rohmer, M. Bernard, C. Coulon, M. Salle, P. Blanchard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1241-1248.
229. J.E. Barclay, D.J. Evans, D.L. Hughes, G.J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 69-73.
230. W. Adam, W.A. Herrmann, J. Lin, C.R. Saha-Möller, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2545-2546.
231. W.A. Herrmann, R.W. Fischer, J.D.G. Correia, *J. Mol. Cat.* **1994**, 94, 213-223.
232. Z. Zhu, J.M. Espenson, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1326-1332.
233. O. El-Sayrafi, S.M. Godfrey, C.A. Mcauliffe, P.P. Mear, R.G. Pritchard, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 209, 41-46.
234. H. Firouzabadi, N. Iranpoor, F. Kiaeezadeh, J. Toofan, *Tetrahedron* **1986**, 42, 719-725.

235. P.A. Pudinger, J.R. Mooney, J.G. Grassell, P.S. Fay, A.T. Guttman, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 884-889.